Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Gregor Wannier
aus Basel

1 9 3 5

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren R. H. Fowler (Cambridge) und W. Matthies

Basel, den 7. Mai 1935

Prof. A. Portmann
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“ 5. Folge, Band 24, Heft 6 u. 7. 1935
Printed in Germany

Kurze Inhaltsangabe

Es wird in dieser Schrift ein Versuch unternommen, die eigenartige Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in Wasser zu erklären. Sie übertrifft die der anderen Ionen um das 3—5 fache, besizt aber einen besonders kleinen Temperaturkoeffizienten. Das Wesentliche des Erklärungsversuches besteht darin, daß nicht nur das hydratisierte Ion als Ganzes sich in der Flüssigkeit fortbewegen soll, sondern daß auch vom Ion aus, bzw. zum Ion hin, Protonensprünge stattfinden, die durch die chemischen Gleichungen

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+,$$
$$OH^- + H_2O = H_2O + OH^-.$$

beschrieben werden können. Das so durch die Wassermolekeln sich fortpflanzende Proton, bzw. Loch, täuscht dann die besonders große Beweglichkeit des Ions vor. Neben den Übergängen ist dann noch die Frage wichtig, ob und wie sich die Ionen in der Flüssigkeit fortbewegen und drehen können.

Nach einer qualitativen Diskussion dieser Ideen (1. Teil) werden die Übergänge quantenmechanisch an einem Modell untersucht (2. Teil). In der zweiten Frage dagegen wird im Anschluß an die Vorstellungen von Debye gerechnet (3. und 4. Teil). Die Rechnungen führen bezüglich der Temperaturabhängigkeit zu einem vollen Erfolg, während die numerischen Verhältnisse wegen der großen Zahl von Parametern nicht ganz geklärt sind (5. Teil). Endlich gibt die Theorie das Verhältnis der Beweglichkeiten des schweren und des gewöhnlichen Wasserstoffions richtig wieder (6. Teil).

1. Teil:

Einleitung und qualitative Diskussion

In der Theorie der elektrolytischen Erscheinungen treten bekanntlich im Grenzfall unendlicher Verdünnung besonders einfache Verhältnisse ein. Das ganze elektrische Verhalten der Lösung kann

dann dadurch gekennzeichnet werden, daß wir jedem Ion eine Zahl zuweisen, die für dieses und das Lösungsmittel bei gegebener Temperatur charakteristisch ist. Wir nennen sie die Beweglichkeit u. Sie ist definiert durch

$$v = u \cdot F. \tag{1}$$

Dabei bedeutet v die Geschwindigkeit des Ions unter dem Einfluß der Feldstärke F.

Eine streng molekulare Deutung dieser Größe steht noch aus, hingegen hat Richard Lorenz im Jahre 1910 eine halbmolekulare Theorie geschaffen, die sich an die Einstein-Smoluchowskische Theorie der Brownschen Bewegung anschließt[1]). Dieses Verfahren ist zwar deshalb nicht korrekt, da das Ion von der gleichen Größenordnung ist wie die Molekeln der Flüssigkeit, aber man sollte so immerhin größenordnungsmäßig richtige Resultate erhalten. Für die Beweglichkeit u erhalten wir so die „Stokessche Formel"

$$u = \frac{e \cdot w}{6 \pi a \eta}.$$

Dabei bedeutet e das elektrische Elementarquantum, w die Wertigkeit des Ions, a der „Ionenradius" und η die Viskosität der Flüssigkeit.

Messen wir, wie üblich, die Beweglichkeit Λ im Leitfähigkeitsmaß und die Feldstärke in Volt/cm, so wird

$$\Lambda = f \frac{w \cdot e}{6 \pi a \eta} \frac{1}{300}. \tag{2}$$

f bedeutet dabei die Faradaysche Konstante.

Mit dieser Formel als heuristischem Prinzip kann man nun das experimentelle Material sichten; dies ist von H. Ulich durchgeführt worden[2]). Die Methode war im wesentlichen die, das die Ionenradien aus der Stokesschen Formel berechnet und mit unseren sonstigen Kenntnissen verglichen wurden; besonders eingehend wurde dabei geprüft, ob sie auch wirklich temperaturunabhängig sind, wie man von einer molekularen Größe erwarten sollte. Das reiche Material, das dort zusammengetragen ist, hat ergeben:

1. Die *Stokessche Formel* ist in *nicht wäßrigen Lösungsmitteln* bis auf Abweichungen von wenigen Prozent *erfüllt.*

---

1) A. Einstein, Ostwalds Klassiker, Nr. 199; M. v. Smoluchowski, Ostwalds Klassiker, Nr. 207; R. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. **73**. S. 252. 1910.

2) H. Ulich, Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie **18**, Heft 10.

2. Für *anorganische Ionen in wäßriger Lösung nimmt* der *Ionenradius* meist *mit der Temperatur zu;* immerhin beträgt der *Unterschied* der Ionenradien zwischen 18 und 100° *selten mehr als 20 %*.

3. Für zwei Ionen, das H^+ *und das* OH^-*-Ion in wäßriger Lösung* wird die *Temperaturabhängigkeit dieses Radius sehr groß*, zugleich werden seine *numerischen Werte 3—5 mal kleiner* als man erwarten sollte. Um diese Tatsache zu illustrieren, sind in Fig. 1 einige Ionenradien als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die anormale Stellung dieser beiden Ionen ist deutlich sichtbar, besonders wenn man bedenkt, daß schon Cl^- dem Stokesschen Gesetz besonders schlecht gehorcht.

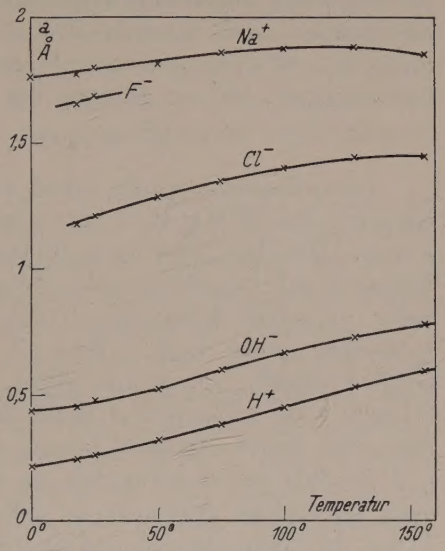

Fig. 1. Ionenradien auf Grund der Stokesschen Formel

Das Stokessche Gesetz ist also im allgemeinen erfüllt, und eventuelle Abweichungen müssen individuell erklärt werden; dabei wird man wohl im allgemeinen ohne grundsätzliche Änderungen auskommen; nur im letzten Falle besitzt das Gesetz nicht einmal den Wert einer ersten Approximation.

Betrachten wir dieses Resultat ohne Rücksicht auf die Lorenzsche Theorie! Dann ergibt sich *für die beiden Ionen* eine *besonders große*, aber *mit der Temperatur besonders schwach ansteigende Beweglichkeit*[1]).

Dieses Verhalten wurde von Hantzsch und Caldwell in Zusammenhang gebracht mit der Tatsache, daß diese Ionen Bestandteile des Lösungsmittels, nämlich des Wassers darstellen[2]). Zur Erklärung nahmen sie an, daß es sich nur zum Teil um einen körperlichen Transport des schwerfälligen Ions durch die Flüssigkeit handle. Sondern es soll der größte Teil der Beweglichkeit davon herrühren, daß die hydratisierten Ionen $(H_2O)_nH^+$ und $(H_2O)_nOH^-$

1) Für numerische Werte vgl. 5. Teil.

2) A. Hantzsch u. K. C. Caldwell, Ztschr. f. phys. Chem. **58**, S. 575. 1907.

imstande sind, einer benachbarten Wassermolekel (oder einer Gruppe von solchen) ihr überschüssiges Proton abzugeben, bzw. von ihr eines aufzunehmen. Diese Protonensprünge sollen dann durch das angelegte Feld so stark beeinflußt werden, daß ein Protonenstrom in der Feldrichtung entsteht, der diese besonders große Ionenbeweglichkeit vortäuscht. Über den Grad der Hydratisierung haben wir allerdings nur oberflächliche Kenntnis. Nur eines wissen wir mit Bestimmtheit, daß das freie Proton in einer Lösung nicht existenzfähig ist, sondern mit dem Wasser eine Verbindung chemischer Natur eingeht, die zur Bildung des Hydroxoniumions H_3O^+ führt[1]):

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+.$$

Diese Tatsache wurde zuerst aus der kristallinen Identität von NH_4ClO_4 und $HClO_4 \cdot H_2O$ auf röntgenspektroskopischem Wege bewiesen. Man hat dann auch die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion auf kalorimetrischem Wege abgeschätzt. Kolthoff gibt dafür in seiner Abhandlung[2]) den Wert 10^{130} an, d. h. eine unvorstellbar große Zahl. Was die Annahme höher hydratisierter Gebilde betrifft, so sei hier gleich vorweggenommen, daß die Einführung einer solchen Solvathülle für die vorliegende Theorie keine wesentlich neuen Momente bringt, sondern nur die Größe des Ions und die Zahl seiner sprungfähigen Protonen erhöht. Für die Rechnung sei deshalb angenommen, daß es sich um die klar definierten Typen des Hydroxonium- und Hydroxylions handle, H_3O^+ und OH^-. Diese Gebilde sollen nun imstande sein, mit ihren Nachbarn Protonen abzutauschen, was durch die beiden chemischen Gleichungen

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+,$$
$$OH^- + H_2O = H_2D + OH^-$$

schematisch zum Ausdruck gebracht werden kann. Die Reaktionen gehen natürlich ohne Wärmetönung vor sich.

Die *Untersuchung dieser Umsetzungen* ist aber nur ein *Teilstück der Theorie;* ebenso wichtig ist die *Frage nach dem Bewegungszustand des Ions und seiner Nachbarmolekeln;* als drittes haben wir endlich den *Einfluß eines angelegten Feldes* auf diese Vorgänge zu betrachten.

Es ist nun zunächst keine sehr ermutigende Tatsache, feststellen zu müssen, daß die beiden Forscher, die sich bisher rechnerisch mit dem Problem beschäftigt haben, in allen drei Punkten

1) I. M. Kolthoff, Rec. Chim. des Pays-Bas. **49**. S. 401. 1930. Weitere Literatur vgl. dort.

2) I. M. Kolthoff, a. a. O.

verschiedene Wege gegangen sind[1]). *Als erster hat E. Hückel* im Jahre 1928 eine Berechnung durchgeführt. Als Glied der Debyeschen Schule hat er sich vor allem mit der zweiten Frage befaßt und hier die Gleichungen in weitgehender Analogie zur Debyeschen Theorie der Polarisation von Dipolflüssigkeiten durchgeführt. Für den Übergangsmechanismus, den er nur nebenbei behandelte, nahm er an, daß vor allem die angeregten Protonen daran beteiligt seien, d. h. daß sie die Potentialschwelle „überklettern". Dies lieferte ihm natürlich eine exponentielle Abhängigkeit der ganzen Beweglichkeit von der Temperatur, die mit der Erfahrung nicht vereinbar ist. Daß daneben auch die benutzte klassische Näherung unbefriedigend ist, sei nur nebenbei erwähnt.

Ein *zweiter Berechnungsversuch* wurde von R. H. Fowler im Jahre 1933 durchgeführt. Im Gegensatz zu Hückel interessierte er sich vor allem für die mathematische Auswertung der obigen chemischen Gleichungen. Er nahm dabei einen Übergang vom Grundzustand in den Grundzustand an und wertete die Verhältnisse mit einem einfachen Modell quantenmechanisch aus. Für unsere Frage zwei aber führte er ein unbefriedigendes Abschätzungsverfahren durch, so daß er zuletzt ebenfalls unrichtige Temperaturabhängigkeit erhielt. Daß trotz der Gegensätze dieser beiden Arbeiten beide Forscher die richtige Größenordnung erhielten, besagt unter diesen Umständen nicht viel, da sie durch willkürliche Wahl gewisser Modellparameter (Höhe der Potentialschwelle!) immer erreicht werden kann.

Das *Ziel der vorliegenden Arbeit* ist es nun, eine *dritte Version derselben Theorie* zu geben. Dabei wollen wir erst *in zweiter Linie* darauf ausgehen, die *Größenordnung* zu *reproduzieren*, da sie aus dem eben angeführten Grunde nicht sehr aufschlußreich ist, sondern wir wollen uns *in erster Linie* an den *eigenartigen Temperaturverlauf* halten.

Als erstes stellt sich die Vorfrage: Welchen Wert wollen wir der normalen Beweglichkeit der beiden Ionen beilegen? Zu diesem Zwecke wollen wir beachten, daß die beiden einwertigen Ionen vom Neontypus, Na^+ und F^-, sehr ähnliche Beweglichkeit zeigen, ebenso, wie die beiden Ionen vom Argontypus, K^+ und Cl^-. H_3O^+ und OH^- gehören nun beide zum Neontypus, und es ist deshalb a priori anzunehmen, daß ihre Beweglichkeiten denen dieser Ionen ähnlich sind. Da aber für das Fluorion nur unvollständige Angaben zu erhalten waren, so wählte ich für beide das Natrium als Vergleichsion. Ein Vergleich des OH^--Ions mit dem Chlorion scheint mir dagegen

1) E. Hückel, Ztschr. f. Elektrochem. **34**. S. 546. 1928; J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. of chem. Phys. **1**. S. 515. 1933.

durch keinerlei Argumente gestützt werden zu können. Wir nehmen also an, daß *die beiden Ionen*, abgesehen von ihrer Unbeständigkeit, *dem Natriumion weitgehend ähnlich* sind und deshalb *dieselbe Beweglichkeit besitzen*. Die beiden anormalen Beweglichkeiten, die wir theoretisch zu deuten haben, sind somit $\Lambda_H - \Lambda_{Na}$ und $\Lambda_{OH} - \Lambda_{Na}$. Sie wachsen so stark verzögert, daß schon unterhalb 200° eine Abnahme nicht ausgeschlossen ist (vgl. Figg. 2 und 3). Dies zeigt einerseits, daß sie keinen Boltzmannfaktor enthalten können, und andererseits, daß die Fowlersche Rechnung mit ihrer fallenden Temperaturabhängigkeit vielleicht doch gewisse richtige Elemente enthält.

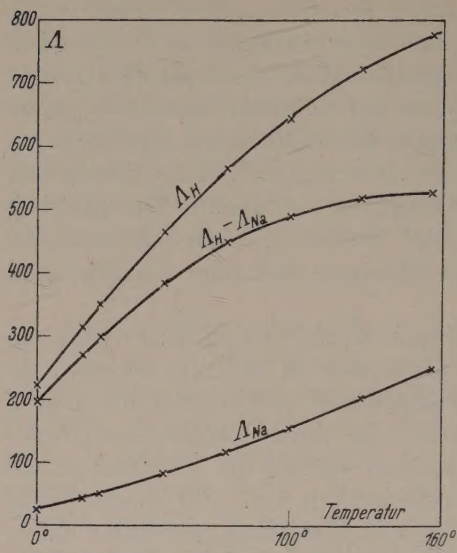

Fig. 2. Beweglichkeit des Wasserstoff- und Natriumions

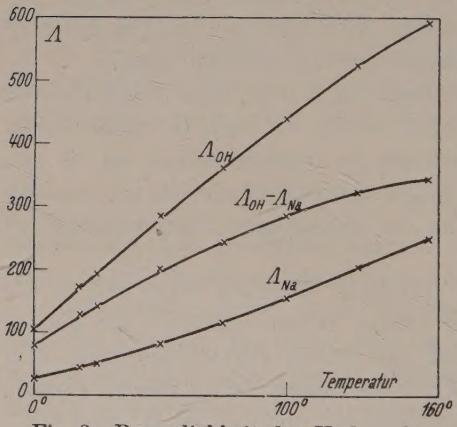

Fig. 3. Beweglichkeit des Hydroxyl- und Natriumions

Nun zur Diskussion der Protonensprünge. Wir wissen aus dem Bandenspektrum, daß die Wassermolekel nahezu ein reguläres Tetraeder bildet, in dessen Zentrum sich der Sauerstoffkern befindet und von dem zwei Ecken durch Protonen besetzt sind[1]). Ebenso wissen wir, daß die Struktur von H_3O^+ und OH^- von diesem Grundtypus nur wenig abweicht, so daß z. B. das dritte Proton in H_3O^+ eine dritte Ecke des Tetraeders belegen wird. Von hier bis zur Annahme, daß in den vier Ecken des Tetraeders besonders dichte Elektronenwolken sich befinden, die für die Protonen als Potentiallöcher wirken, ist nur ein kleiner Schritt. Von diesem Gesichtspunkt

1) K. Mecke, Phys Ztschr. **30**. S. 907. 1929 und **33**. S. 833. 1932.

aus besitzt H_3O^+ ein Loch und drei Protonen, H_2O zwei Löcher und zwei Protonen und OH^- drei Löcher und ein Proton. Diese Auffassung bietet den Vorteil, die Rechnung stark zu vereinfachen, da H_3O^+ und OH^- dann Spiegelbilder voneinander sind: Während für H_3O^+ das überschüssige Proton von Molekel zu Molekel wandert, ist es bei OH^- das überschüssige Loch, das durch Protonen benachbarter Wassermolekeln beständig aufgefüllt wird und so eine ähnliche Wanderung durch die Flüssigkeit vollzieht. Wegen dieser Spiegelbildlichkeit kann eine explizite Erwähnung des OH^--Ions oft unterbleiben.

Eine für eine chemische Umsetzung vom oben beschriebenen Typus günstige Konfiguration entsteht dann, wenn ein Proton von H_3O^+ und das Loch einer Wassermolekel sich sehr stark nähern (oder auch ein Proton von H_2O und ein Loch von OH^-). Für das springende Proton liegen dabei völlig symmetrische Verhältnisse vor. Es springt von der einen Wassermolekel zur andern bzw. von einem OH-Rest zum andern. Für Hückel, der eine Überwindung der Potentialschwelle mit Hilfe der Temperaturbewegung annimmt, ist diese Tatsache nicht wesentlich; und doch muß sie wesentlich sein, denn die Leitfähigkeit des reinen Wassers, bei der zu unseren Protonensprüngen noch der asymmetrische Dissoziationssprung hinzukommt, ist größenordnungsmäßig kleiner und zeigt deutlich exponentielle Temperaturabhängigkeit[1]). Wir können dies aber durch folgende quantenmechanische Betrachtung deuten (vgl. Fig. 4). Die Übergangswahrscheinlichkeit durch eine Potentialbarriere nimmt nur dann bedeutende Werte an, wenn die Energieniveaus auf beiden Seiten ungefähr gleich hoch sind. Im symmetrischen Fall trifft dies für die beiden Grundniveaus zu, und deshalb spielen die Übergänge zwischen diesen die ausschlaggebende Rolle. Die Übergänge zwischen höheren Zuständen haben daneben trotz der kleineren Übergangszeit keine Bedeutung, da die Zahl der dort befindlichen Protonen bei gewöhnlicher Temperatur viel zu gering ist. Im asymmetrischen

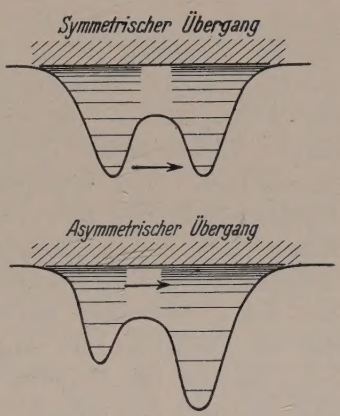

Fig. 4. Qualitativer Unterschied zwischen symmetrischem und asymmetrischem Übergang

1) Für numerische Daten vgl.: F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. S. 317. 1894. Oder auch Wied. Ann. **53**. S. 209. 1894.

Falle dagegen muß der erste Prozeß völlig wegfallen, und die Übergänge finden in den eng benachbarten oberen Zuständen statt. Die Zahl der dort befindlichen Protonen hängt aber exponentiell von der Temperatur ab, und dies hat natürlich sofort eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zur Folge. Es handelt sich also um einen grundsätzlichen Unterschied dieser beiden Erscheinungen. Wir können uns also darauf beschränken, den *Übergang vom Grundzustand in den Grundzustand* unter *Durchdringung der Potentialschwelle* zu untersuchen.

Während bei den Übergängen eine eindeutige Fragestellung vorlag, ist das Problem, von welcher Art der Bewegungszustand eines Ions und der umgebenden Wassermolekeln ist, bedeutend schwieriger. Eine wirkliche Lösung scheint zur Stunde noch nicht möglich, hingegen ist von Debye mit Erfolg ein Weg beschritten worden, der die Schwierigkeit umgeht, indem er eine Eigenschaft der Flüssigkeit — die Viskosität — als gegeben annimmt und andere Eigenschaften in einer pseudomolekularen Theorie darauf zurückführt. Dies wird praktisch so durchgeführt, daß man die Elementarpartikeln Brownsche Bewegungen in einem Medium ausführen läßt, dessen Zähigkeit bekannt ist. Wenn wir dies unter Ausdehnung der Lorentzschen Hypothese auch auf die Rotation der Ionen anwenden wollen, so müssen wir vorerst gewiß sein, daß die Annahme der „völligen Inkonsistenz“ der Bewegung für diese zulässig ist. Fowler hat nämlich im Gegenteil angenommen, daß die Ionen wie Gasmolekeln regelmäßig rotieren, was einen ganz bedeutenden Unterschied in der Rechnung bedeutet. Andererseits wäre wiederum denkbar, daß unser Ion nicht den vollen Energiegehalt der Gasmolekel und der Brownschen Partikel besitzt, da dieser Freiheitsgrad bei kristallinen Gebilden völlig einschläft. — Eine Klärung dieser Fragen kann erst durch eine umfassende Theorie des flüssigen Zustandes, *die das Problem der Viskosität in den Vordergrund stellt*, gelöst werden. Bis dahin ist der Anschluß an die Debyesche Vorstellungswelt wohl das Klügste, was man tun kann. Der große Erfolg, der damit auf anderen Gebieten errungen wurde, ist uns dann eine gewisse Garantie, daß wir damit nicht völlig in die Irre gehen. *Das betrachtete Ion* soll also *sowohl bezüglich seiner Translation als auch seiner Rotation* eine völlig *inkonsistente Brownsche Bewegung* ausführen. Wenn es sich in Wirklichkeit um die Drehung eines größeren, das Ion umschließenden Gebildes handeln sollte, so ergäbe das keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. Hingegen *schließt das starke, vom Ion ausgehende Feld* eine solche *freie Beweglichkeit für die umgebenden Wassermolekeln aus*, wie

H. Sack in seiner Theorie der Ionensättigung eingehend dargelegt hat[1]). Da für die Anhänger einer „flüssigen Kristall"-theorie dies ohnehin eine Selbstverständlichkeit ist, so dürfte über diesen Punkt keine Kontroverse entstehen. — Es ist natürlich ohne weiteres klar, daß ein solcher Entscheid quantenmechanische Methoden ausschließt, da in der Quantenmechanik für eine „molekulare" Größe, die Viskosität heißt, natürlich kein Platz ist. Immerhin hat Debye gezeigt, daß auf diesem Gebiete klassische Methoden möglich sind, indem er im statischen Falle (wo die Viskosität nicht eingeht) die elektrische Polarisation auf beide Arten berechnete und nur einen Unterschied von 1,5 % erhielt. Die Einführung der Viskosität dagegen ist ein Schritt, für den keinerlei theoretische Fehlerabschätzungen vorliegen[2]).

Die dritte Frage, welche noch zu behandeln ist, ist die, *in welcher Weise das angelegte Feld* auf die hier betrachteten Vorgänge *einwirkt.* Es wäre einerseits möglich, daß es auf die Protonensprünge so einwirkt, daß Sprünge in Richtung des Feldes häufiger sind als gegen dieses (Fowler). Es kann aber andererseits auch die Ionen H_3O^+ und OH^-, die natürlich ein elektrisches Moment besitzen, so orientieren, daß die Protonen in Richtung des Feldes und die Löcher gegen dieses weisen (Hückel). Es resultiert dann ein Protonenstrom in Richtung des Feldes aus dieser Annahme, selbst wenn die Protonen bei ihren Sprüngen keinerlei Richtung bevorzugen sollten[3]). Zur Lösung der Frage ist für uns *keine neue Hypothese notwendig,* sondern *sie ist das Ergebnis der Rechnung.* Sie wird ergeben, daß die Orientierung der Ionen für den Vorgang als ausschlaggebend zu betrachten ist.

Die Folgen der hier entwickelten Vorstellungen sollen nun in den *nächsten drei Abschnitten rechnerisch* untersucht werden, die *allgemeine Diskussion* aber wollen wir nachher *im 5. Teile* wieder aufnehmen.

2. Teil:

Untersuchung des Übergangsmechanismus

Wir haben schon im ersten Teil die Protonensprünge qualitativ untersucht, und es bleibt uns nun die Aufgabe, den Vorgang an

1) Phys. Ztschr. 27. S. 206. 1926 und 28. S. 199. 1927. Noch empfehlenswerter ist die Darstellung in: P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929. S. 128ff.

2) P. Debye u. H. Sack, Handb. d. Radiologie. Bd. VI. §§ 6, 7, 8. 1934.

3) Eine Orientierung der Wassermolekeln kommt dagegen nicht in Frage, da das Feld des Ions so stark ist, daß die Molekeln auf andere Felder nicht mehr ansprechen können.

einem sinnvollen Modell durchzurechnen. Wenn wir dabei mehr als allgemeine Merkmale wollen, so ist seine Wahl nicht belanglos. Wir wählen deshalb am besten für jede Gleichgewichtslage ein parabolisches Loch, dessen Steilheit aus dem Infrarotspektrum abgeschätzt werden kann. Dadurch ist dann, wie Fig. 5 zeigt, die Höhe der Potentialschwelle bestimmt, im Gegensatz zur üblichen Art, sie ganz willkürlich anzusetzen. Dabei wächst sie allerdings mit dem Quadrate des Abstandes, aber dies stimmt qualitativ überein mit den Vorstellungen, die wir uns von der Verschmelzung von zwei solchen Gleichgewichtslagen machen. Erst für größere Distanzen wird das Modell unzulänglich, aber dies ist für die numerische Berechnung der gewünschten Größen ziemlich belanglos; denn bei den Abständen, die uns interessieren, ist die Höhe der Schwelle 10—15mal kleiner als die Ionisationsenergie des Wassers[1]), die nach Kolthoff ungefähr 8 Volt beträgt. — Um dieses Modell dreidimensional zu machen, führen wir die Ebene ein, die auf der Strecke $P_1 P_2$ senkrecht steht und sie halbiert. Dadurch entstehen zwei Halbräume S_1 und S_2, von denen jeder ein Loch enthält. Innerhalb dieser Teilräume ergänzen wir nun das Feld kugelsymmetrisch. Bezeichnen wir also mit r_1 den Abstand von P_1, und mit r_2 den Abstand von P_2, so erhalten wir für die potentielle Energie V:

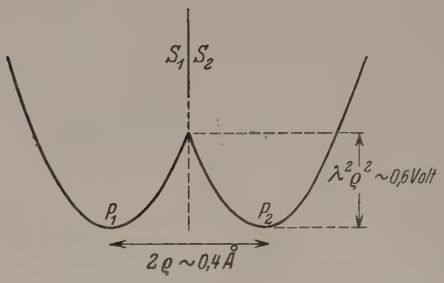

Fig. 5. Modell zur Berechnung der Protonensprünge

$$(3) \qquad \begin{cases} V = V_1 = \lambda^2 r_1^2 & \text{in } S_1, \\ V = V_2 = \lambda^2 r_2^2 & \text{in } S_2. \end{cases}$$

Bezeichnen wir mit m die Masse des Protons und mit c die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich die zu λ gehörige infrarote Grundschwingung ν aus der Formel

$$\lambda = \sqrt{2m}\,\pi \cdot c \cdot \nu$$

oder numerisch

$$\lambda = 0{,}1717 \cdot \nu \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{-1},$$
$$\lambda = 0{,}001361 \cdot \nu \text{ Volt}^{1/2} \text{ ÅE}^{-1}.$$

Wir haben sie natürlich mit der Valenzschwingung 3830 des

1) Vgl. I. M. Kolthoff, a. a. O.

Infrarotspektrums zu identifizieren[1]). Doch ist zu bedenken, daß bei der Annäherung der beiden Löcher erhebliche Deformationen eintreten können. Wir werden dabei mit einem geringeren Werte von ν rechnen dürfen, besonders da die Schwelle des Modells schon ohnehin sehr spitz und steil ist, wenn wir ihr den vollen Wert $\lambda^2 \varrho^2$ beilegen. So ergibt sich beispielsweise aus den Werten, die man gefühlsmäßig für ν und ϱ wählen würde

$$\nu = 3000 \text{ cm}^{-1},$$
$$\varrho = 0{,}3 \text{ ÅE},$$

für die Potentialschwelle der Wert

$$\lambda^2 \varrho^2 = 1{,}5 \text{ Volt}.$$

Aus unserer Rechnung hingegen wird sich für $\nu = 3000$ ein Wert von der Größenordnung $\varrho_0 = 0{,}18$ ÅE als Minimalwert ergeben. Das liefert

$$\lambda^2 \varrho_0^2 = 0{,}55 \text{ Volt}.$$

Weiter haben wir das angelegte Feld als Störung in den Energieoperator einzuführen. Wir führen dazu eine z-Achse ein, die in dessen Richtung weist und deren Ursprung auf der Potentialschwelle, d. h. im Mittelpunkt der Strecke $P_1 P_2$ sich befindet. Den Winkel, den diese Achse mit P_1, P_2 bildet, bezeichnen wir mit ϑ. Weiter bezeichnen wir mit $\mathfrak{E}$ den Wert des sogen. inneren Feldes. Es ist bekanntlich mit der angelegten Feldstärke F verknüpft durch die Beziehung

$$\mathfrak{E} = \frac{D + 2}{3 \cdot 300} F. \tag{4}$$

Dabei bedeutet D die Dielektrizitätskonstante des Wassers und der Divisor 300 kommt von der Tatsache, daß F in Volt/cm gegeben sein soll[2]).

Ein dritter Term wurde auf Anraten von Peierls eingeführt. Die bisherigen Terme ergeben nämlich ein „Linienspektrum" im strengen Sinne des Wortes, d. h. eine diskrete Folge von Energiestufen. Nun besitzen aber alle Spektrallinien eine Dopplerbreite, die sich schon bei den Energietermen fühlbar machen muß, da die Translationsenergie der Molekel kontinuierlich verteilt ist. Nun wissen wir allerdings über die kinetische Energie der Flüssigkeitsmolekeln nicht viel; das einzige, was wir sicher sagen können, ist, daß sie nicht größer ist als bei Gasen. Wenn nun ein Proton einen Sprung ausführt von einer Molekel zur anderen und die Energien der beiden sind nicht gleich groß, so

---

1) Vgl. K. Mecke, a. a. O.

2) Zur Diskussion der Gleichung vgl. P. Debye u. H. Sack, a. a. O., S. 71.

ist auch der auf das Proton entfallende Anteil in beiden Lagen etwas verschieden, was nach unseren allgemeinen Kenntnissen einen Übergang erschwert. Integriert man nun über diesen Energieanteil, so kann auf diese Weise eine völlig neue Art von Übergang entstehen, nämlich der Übergang ins kontinuierliche Spektrum. Nun ist allerdings zu bedenken, daß die Breite dieser Energiestufen nicht sehr groß sein wird, so daß das Resultat durchaus nicht a priori feststeht. Wir wollen deshalb das Problem durch die Rechnung entscheiden. Wir bezeichnen mit ε_1 und ε_2 den Anteil des Protons an der kinetischen Energie seiner Träger und führen sie in den Energieoperator ein.

Als letzten Anteil haben wir natürlich noch die kinetische Eigenenergie einzuführen, die nicht als potentielle Energie angesetzt werden kann. Ihr Wert ist nach Schrödinger $-\frac{1}{\varkappa^2}\Delta$, wo $\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$ und $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Dabei stellt h das Plancksche Wirkungsquantum, $\hbar$ den durch 2π dividierten Betrag desselben, und m die Masse des Protons vor. Dies liefert für $\varkappa$ den Wert:

$$\varkappa = 1{,}749 \cdot 10^{15}\ \mathrm{erg}^{-1/2}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Setzen wir nun alle diese Bestandteile zusammen, so erhalten wir für den Energieoperator folgenden Ausdruck:

$$(5)\qquad \begin{cases} H = -\frac{1}{\varkappa^2}\Delta + V_1 - e\mathfrak{E}z + \varepsilon_1 \text{ in } S_1, \\ H = -\frac{1}{\varkappa^2}\Delta + V_2 - e\mathfrak{E}z + \varepsilon_2 \text{ in}^1)\ S_2. \end{cases}$$

Wir nennen Φ die Wellenfunktion, die diesem Operator entspricht. Sie genügt der Gleichung

$$(6)\qquad H\Phi - i\hbar\frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0.$$

Wir benützen das Bornsche Näherungsverfahren, d. h. wir betrachten nicht nur die beiden letzten Terme, sondern auch die Wechselwirkung der beiden Potentiallöcher als Störung[2]). Als ungestörtes Problem haben wir also die beiden Gleichungen zu betrachten:

$$(7)\qquad \begin{cases} \left(-\frac{1}{\varkappa^2}\Delta + V_1\right)\psi_1 = E\psi_1, \\ \left(-\frac{1}{\varkappa^2}\Delta + V_2\right)\psi_2 = E\psi_2. \end{cases}$$

---

1) Es sei übrigens darauf aufmerksam gemacht, daß die beiden letzten Glieder nur beigefügt wurden, um ihre Wirkung zu diskutieren; wenn man sie sofort vernachlässigt, erhält man dasselbe Resultat auf einfacherem Wege.

2) Vgl. z. B. M. Born, Ztschr. f. Phys. 58. S. 306. 1929.

Da wir uns auf Übergänge vom Grundzustand in den Grundzustand beschränken, so ist die Lösung dieser Gleichungen:

$$(8)\qquad \begin{cases} E = \dfrac{\lambda}{\varkappa}, \\ \psi_1 = \dfrac{\alpha}{r_1}\, e^{-\frac{\varkappa \lambda r_1^2}{2}}, \\ \psi_2 = \dfrac{\alpha}{r_2}\, e^{-\frac{\varkappa \lambda r_2^2}{2}}, \\ \alpha^2 = \sqrt{\dfrac{\varkappa \lambda}{4\pi^3}}. \end{cases}$$

Für die Lösung der Gl. (6) setzen wir folgende Form an:

$$(9)\qquad \Phi = [a(t)\,\psi_1 + b(t)\,\psi_2]\, e^{-\frac{i\left(E_0 + \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\right) t}{\hbar}}.$$

Unsere Aufgabe ist es nun, die Werte von a und b als Funktionen der Zeit zu bestimmen, wenn sie zu einer Zeit $t = 0$ gegeben sind. Zu diesem Zeitpunkt soll das Proton mit Sicherheit der einen Molekel angehören, d. h.

$$a(0) = 1; \qquad b(0) = 0.$$

Dabei wollen wir auch feststellen, daß die physikalisch bedeutsame Größe $\Phi\bar{\Phi}$ sein wird. Wir können demnach die Rechnungen vereinfachen, indem wir alle a und b gemeinsamen imaginären Exponentiellen fortlaufend aus der Rechnung entfernen.

Für a und b liefert (6) zwei verschiedene Gleichungen in den beiden Halbräumen S_1 und S_2. In S_1 wird

$$b(V_1 - V_2)\,\psi_2 + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} - e\,\mathfrak{E}\,z\right)(a\,\psi_1 + b\,\psi_2) - i\hbar(\dot{a}\,\psi_1 + \dot{b}\,\psi_2) = 0;$$

in S_2 dagegen:

$$a(V_2 - V_1)\,\psi_1 + \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} - e\,\mathfrak{E}\,z\right)(a\,\psi_1 + b\,\psi_2) - i\hbar(\dot{a}\,\psi_1 + \dot{b}\,\psi_2) = 0.$$

Die Rechnung wird nun so durchgeführt, daß die beiden Gleichungen mit ψ_1 multipliziert, über ihren Halbraum integriert, und dann die beiden Teilstücke zusammengefügt werden. Dasselbe Verfahren wird dann nach Multiplikation mit ψ_2 wiederholt. Wir erhalten so zwei gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung in a und b. Man kann sie mit Hilfe der eben gemachten Bemerkung über imaginäre Exponentielle auf die Form bringen:

$$(10)\qquad \begin{cases} i\hbar\dot{a} + i\hbar S\dot{b} + Ub - \varepsilon a = 0, \\ i\hbar\dot{b} + i\hbar S\dot{a} + Ua + \varepsilon b = 0. \end{cases}$$

Dabei ist

$$U = \int_{S_2} (V_1 - V_2)\,\psi_1\,\psi_2\,d\tau,$$

$$S = \int_{S_1 + S_2} \psi_1\,\psi_2\,d\tau,$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} + e\,\mathfrak{E}\,\varrho\cos\vartheta.$$

Das letzte Glied von ε ergibt sich auf Grund der Beziehungen

$$\int_{S_1+S_2} z\,\psi_2^2\,d\tau = -\int_{S_1+S_2} z\,\psi_1^2\,d\tau = \varrho\cos\vartheta\,.$$

Wir untersuchen nun die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\Phi\bar{\Phi}$; dabei beachten wir, daß der Zustand $\psi_1\psi_2$ einer gleichen Wahrscheinlichkeit für die beiden Gleichgewichtslagen 1 und 2 entspricht. Die Wahrscheinlichkeiten, das Proton an diesen beiden Orten zu treffen, sind darum gegeben durch

$$W_1 = a\,\bar{a} + \frac{1}{2}(a\,\bar{b} + b\,\bar{a})\,S\,,$$

$$W_2 = b\,\bar{b} + \frac{1}{2}(a\,\bar{b} + b\,\bar{a})\,S\,,$$

d. h.

$$(11)\quad \begin{cases} W_1 = \dfrac{\varepsilon^2}{U^2+\varepsilon^2} + \dfrac{U^2}{U^2+\varepsilon^2}\cos^2\dfrac{\sqrt{U^2+\varepsilon^2}\cdot t}{\hbar} - \dfrac{U\,\varepsilon\,S}{U^2+\varepsilon^2}\sin^2\dfrac{\sqrt{U^2-\varepsilon^2}\cdot t}{\hbar}\,, \\ W_2 = \left(\dfrac{U^2}{U^2+\varepsilon^2} + \dfrac{U\,\varepsilon\,S}{U^2+\varepsilon^2}\right)\sin^2\dfrac{\sqrt{U^2+\varepsilon^2}\cdot t}{\hbar}\,. \end{cases}$$

Um den Inhalt von Gl. (11) etwas näher zu bringen, sei darauf hingewiesen, daß sie sowohl die von Fowler angegebenen Gleichungen, als auch die bekannten Gleichungen der Radioaktivität als Spezialfall enthält. Schreiben wir nämlich:

$$\varepsilon = e\,\mathfrak{E}\,\varrho\cos\vartheta \ll U\,,$$

so erhalten wir das Resultat, wie es aus Fowlers Gl. (16) nach kurzer Rechnung sich ergibt[1]). Schreiben wir aber umgekehrt:

$$U \ll \varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\,,$$

$$S = 0\,,$$

so ist die zweite Gleichung von (11) mit der radioaktiven Gleichung, wie sie z. B. in Diracs Quantum Mechanics steht, identisch[2]). Durch Integration über ε ergibt sich dann, wie dort gezeigt wird, daß W_2 linear mit der Zeit zunimmt. Ein solches „Strömen" von Protonen aus ihren ursprünglichen Löchern sieht zwar auch für den gegenwärtigen Fall sehr verführerisch aus; dies darf uns aber nicht verleiten, dieses Strömen unter falschen physikalischen Voraussetzungen zu erzwingen. Eine genauere Betrachtung zeigt im Gegenteil, daß die Übergangserscheinung, wie Fowler annahm, vom diskreten Typus ist. Um dies zu erhärten, haben wir die drei Ausdrücke ε, U und S zu untersuchen. Da wir die beiden letzteren später noch benötigen werden, so wollen wir für sie gerade die genaue Auswertung vornehmen; sie erfolgt in elliptischen Koordinaten, die definiert sind durch

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2\,\varrho}\,,$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2\,\varrho}\,.$$

---

1) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, a. a. O., S. 543.
2) P. A. M. Dirac, Quantum Mechanics, S. 169ff.

Als dritte Koordinate benützen wir das Azimut φ um die Gerade durch P_1 und P_2. Da keine unserer Modellgrößen vom Azimut abhängt, so ist diese Integration unmittelbar. Der ganze Raum wird deshalb auf einen viereckigen Streifen der ξ, η-Ebene abgebildet, der durch die Ungleichungen

$$1 \leqq \xi < \infty$$
$$-1 \leqq \eta \leqq +1$$

beschrieben wird. Für das Volumenelement ergibt sich der Ausdruck:

$$d\tau = \varrho\, r_1\, r_2\, d\xi\, d\eta\, d\varphi\,.$$

Da dieses Produkt gerade die Nenner von (8) aufhebt, so ist eine explizite Auswertung der Integrale möglich. Wir erhalten:

$$S = \sqrt{\frac{\pi}{4\varkappa\lambda\varrho^2}}\,\mathrm{erf}\sqrt{\varkappa\lambda\varrho^2}\,(1 - \mathrm{erf}\sqrt{\varkappa\lambda\varrho^2})\,^{1}),$$

$$U = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\varkappa^3\varrho^2}}\,(1 - e^{-\varkappa\lambda\varrho^2})\,e^{-\varkappa\lambda\varrho^2}.$$

Da $1 - \mathrm{erf}\, x \sim \dfrac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}\,x}$, so nehmen beide Ausdrücke in erster Linie exponentiell mit dem Abstand ab; alles andere dagegen ist eine Folge des gewählten Modells. Um ihre Größenordnung abzuschätzen, müssen wir natürlich zu den numerischen Resultaten des V. Teiles greifen. Es ergibt sich dort

$$t^* = \frac{k}{8\,U} \sim 10^{-13}\,\mathrm{sec}\,,$$

$$U \sim 0{,}5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{Volt}\,.$$

Aus diesem Werte ergibt sich zunächst die Berechtigung des Born-Diracschen Approximationsverfahrens, da die Wechselwirkungsenergie U 100mal kleiner als die ungestörten Termdifferenzen $2\lambda/\varkappa$ ist. Weiter haben wir nun diese Größe mit ε zu vergleichen. Die kinetische Translationsenergie einer Flüssigkeitsmolekel beträgt allerhöchstens $3/2\,k\,T$ [2]). Der Anteil, der dabei von einem Proton aufzubringen ist, beträgt ein Achtzehntel; ε selbst aber ist nach Definition höchstens die Hälfte dieses Betrages:

$$\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{18} \cdot \frac{3}{2}\,k\,T \sim 10^{-3}\,\mathrm{Volt}\,^{3}).$$

Es scheint also, daß U, wenn auch mit knappem Vorsprung, das Rennen gewonnen hat. Auf jeden Fall können wir ε^2 gegenüber U^2 vernachlässigen, da diese beiden sich schon wie 1 : 25 verhalten. Es bleibt dann ε nur an zwei

---

1) $\mathrm{erf}\, x = \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} \displaystyle\int_0^x e^{-x^2}\,dx.$

2) Die Rotationsenergie der Molekel darf nicht in Rechnung gestellt werden, da sie diskret ist.

3) Der zweite Teil von ε, der Ausdruck $e\,\mathfrak{E}\,\varrho\cos\vartheta$, fällt daneben nicht in Betracht, da er viel kleiner, nämlich nur von der Größenordnung 10^{-6} Volt ist.

Stellen in Gl. (11) stehen, wo es linear eingeht. Wenn wir aber dort über ε mitteln, so bleibt nur der zweite Bestandteil $e\,\mathfrak{E}\,\varrho\cos\vartheta$ übrig, da der erste ebenso oft positive wie negative Werte annehmen kann.

Wir setzen abkürzungshalber:

$$\frac{e\,\mathfrak{E}\,\varrho\,S}{U} = q\cdot F,$$

dann wird:

$$(12)\qquad \begin{cases} W_1 = \cos^2\dfrac{Ut}{\hbar} - q\cdot F\cdot\cos\vartheta\cdot\sin^2\dfrac{Ut}{\hbar}, \\ W_2 = (1+q\cdot F\cdot\cos\vartheta)\sin^2\dfrac{Ut}{\hbar}. \end{cases}$$

Das Resultat der quantenmechanischen Berechnungen kann also auf zwei Größen zurückgeführt werden, auf die Größen q und U. Die Bedeutung von q wird sofort klar, wenn wir (12) über die Zeit mitteln:

$$(12\,a)\qquad \begin{cases} \overline{W}_1 = \frac{1}{2}(1 - q\cdot F\cdot\cos\vartheta), \\ \overline{W}_2 = \frac{1}{2}(1 + q\cdot F\cdot\cos\vartheta). \end{cases}$$

q gibt somit an, wie stark die Größen $\overline{W}_1$ und $\overline{W}_2$ unter dem Einfluß des angelegten Feldes von $\frac{1}{2}$ abweichen; es ist also der von Fowler postulierte Einfluß des Feldes auf den Übergangsprozeß. Die Formeln für S und U, sowie Gl. (4) liefern für q

$$q = \frac{e\,(D+2)}{3\cdot 300}\,\frac{\pi\varkappa\varrho}{2\lambda}\,\frac{\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\lambda\varrho^2}\,(1-\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\lambda\varrho^2})}{(1-e^{-\varkappa\lambda\varrho^2})\,e^{-\varkappa\lambda\varrho^2}}.$$

Das Angenehme daran ist, daß q für $\varrho\to\infty$ einem Grenzwert zustrebt und auch für endliche Werte von ϱ nur wenig davon abweicht; der Grenzwert heißt

$$(13)\qquad q(\infty) = \frac{e\,(D+2)}{3\cdot 300}\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi\varkappa}{\lambda^3}} = \frac{1}{2}\,q(0).$$

Dies scheint vorerst nicht recht verständlich, da die auf das angelegte Feld zurückzuführende Potentialdifferenz mit wachsender Distanz zunimmt. Dieser Tatsache wirkt aber in unserem Modell die mit der Distanz steigende Potentialschwelle entgegen. Wenn wir später q in die Rechnung einführen werden, so werden wir ausschließlich den durch (13) definierten Wert benützen. — Übrigens sei schon hier darauf aufmerksam gemacht, daß q, das die Dimension einer reziproken Feldstärke besitzt, gegenüber 1 eine sehr kleine Zahl vorstellt. Setzen wir z. B. $\nu = 3000$, so erhalten wir für q den Wert

$$q = 13{,}9\cdot 10^{-8}.$$

Die zweite gewonnene Größe ist U; sie mißt die Raschheit, mit der W_1 und W_2 um ihre Mittelwerte oszillieren. Wir wollen dafür eine Zeitgröße einführen und wählen, ohne die Maßnahme jetzt näher zu begründen, ein Viertel der Schwingungsperiode und nennen sie „Übergangszeit". Nach dieser Zeit erreichen nämlich W_1 und W_2 zum erstenmal ihren Mittelwert. Wir schreiben dafür t^* und erhalten

$$t^* = \frac{h}{8U} = \frac{h}{8}\sqrt{\frac{\pi x^3}{\lambda}}\,\frac{\varrho\, e^{x\lambda e^2}}{1 - e^{-x\lambda e^2}}. \tag{14}$$

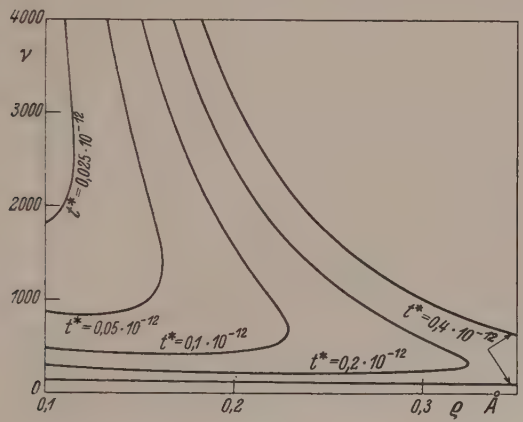

Fig. 6. Übergangszeit im Modell Fig. 5, bei variabler Distanz λ/ϱ und variabler Form der Parabeln (ν)

Von dieser Funktion wurde in Fig. 6 eine Karte in der $\lambda\varrho$-Ebene aufgenommen. Dabei wurde der Anschaulichkeit halber λ durch die zugehörige Ultrarotfrequenz ν ersetzt.

Mit den beiden Formeln (13) und (14) ist die quantenmechanische Diskussion der Protonensprünge abgeschlossen.

3. Teil:

Diskussion der Hückelschen Theorie

Wir haben schon in der Einleitung die Entscheidung gefällt, daß für das kinetische Verhalten des Ions und der umgebenden Molekeln die Debyeschen Vorstellungen wegleitend sein sollen, d. h. daß wir uns in diesem Punkte an die Hückelsche Theorie anschließen. Dabei ist es nun ein sehr glücklicher Umstand, daß Hückel die Diskussion in einer solchen Weise geführt hat, daß das Problem des Übergangsmechanismus erst sehr spät in den

Rechnungen auftrat. Ja, er hat sogar eine Schlußformel (26) aufgestellt, die darüber noch keinerlei Annahme enthält[1]).

Die folgenden Seiten sind also den Hückelschen §§ 1, 2, 3 äquivalent, nur daß sie gewissen Feinheiten Rechnung tragen. Es wird sich erstens um die Frage handeln, ob die Struktur der Ionen H_3O^+ und OH^- mit ihren drei Protonen bzw. Löchern, nicht einen wesentlichen Einfluß auf das Resultat ausübt, zweitens, ob der direkte Einfluß des Feldes auf die Protonensprünge nicht einen fühlbaren Beitrag zur Ionenbeweglichkeit liefert. Die Antwort wird in beiden Fällen negativ ausfallen und die Hückelsche Formel bestätigt werden.

Zur Abschätzung des Bewegungszustandes des Protons benützen wir die Methode der stationären Verteilung, da diese erlaubt, sehr verschiedenartige Einflüsse miteinander zu kombinieren. In unserem Fall eignet sich dazu der Winkel ϑ, den die Gerade von einem Proton (bzw. Loch) zum Ionenmittelpunkt mit der Feldrichtung einschließt. Jeder Winkel wird mit einer bestimmten Häufigkeit auftreten, und diese Häufigkeit wird sich im Laufe der Elektrolyse nicht ändern, wenn das angelegte Potential konstant ist. Wenn es uns nun gelingt, die ändernden Einflüsse der verschiedenen Prozesse auf eine *beliebige* Verteilung anzugeben, so ist die *wirklich vorhandene* Verteilung diejenige, bei der sich diese Einflüsse gerade aufheben. Sobald dann diese Zustandsverteilung bekannt ist, kann alles andere daraus berechnet werden. — Natürlich ist dieses Verfahren nicht über jeden Zweifel erhaben; denn diese Einflüsse müssen getrennt abgeschätzt werden und sind oft nur näherungsweise zu ermitteln. Immerhin bedeutet es doch einen Fortschritt, daß diese Einflüsse letztendlich gemeinsam die Verteilungsfunktion bestimmen.

Fassen wir der Einfachheit halber die Wassermolekeln, sowie die Ionen H_3O^+ und OH^- als Kugeln auf, die den Sauerstoffkern in der Mitte enthalten und die Protonen und Löcher an ihrer Oberfläche, so ist ϑ die Poldistanz der Protonen in einem Polarkoordinatensystem, dessen Achse die Feldrichtung ist; das Azimut dagegen besitzt keinerlei Bedeutung. Die statistische Gesamtheit die wir untersuchen, sind die Protonen aller Hydroxoniumionen bzw. die Löcher der Hydroxylionen, oder, wie wir auch sagen können, die Gesamtheit der an der Oberfläche aller Kugeln befindlichen *sprungfähigen* Protonen bzw. Löcher. Die Wahrscheinlichkeit, ein solches Proton in einem gegebenen Raumwinkel dw einer beliebigen Kugel zu finden, sei mit $f(\vartheta)$ bezeichnet. Die Normierung von f ist also so angenommen, daß

$$2\pi \int_0^\pi f(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta = 3 f_0 ,$$

1) Vgl. E. Hückel, a. a. O., S. 556.

f_0 ist der Bruchteil der Wassermolekeln, die ein überschüssiges Proton bzw. Loch besitzen; der Faktor 3 aber ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß jedes der drei Protonen von H_3O^+ eines Sprunges zu einer Nachbarmolekel fähig ist. In Abwesenheit eines äußeren Feldes ergibt sich also der Wert von f ohne weiteres zu

$$f(\vartheta) = \frac{3 f_0}{4\pi} .$$

Im Falle der Gegenwart eines äußeren Feldes gilt es nun zu untersuchen, in welcher Weise die molekularen Prozesse eine völlig beliebige Verteilungsfunktion $f(\vartheta)$ zu verändern suchen. Dabei werden diese verändernden Einflüsse in der Form

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \cdots$$

angesetzt. Eine solche Form ist eher künstlich und oft gar nicht ohne weiteres zu erreichen. Ein beliebtes und auch hier angewandtes Verfahren ist es, diesen Differentialquotienten durch einen Differenzenquotienten zu approximieren. Oft verhält es sich auch so, daß die analytische Form des Ausdrucks rechts des Gleichheitszeichens von vornherein ziemlich gesichert ist, daß aber die auftretenden Zahlenfaktoren allergrößte Mühe machen. Dies bringt es mit sich, daß für das Resultat die analytische Form bedeutend sicherer ist als der Wert der errechneten Zahlgrößen. Alle Resultate, die sich nur auf die erstere stützen, besitzen deshalb einen größeren Grad von Sicherheit als die anderen. Es wird sich zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten dazu gehört. Es wäre durchaus möglich, diese Temperaturabhängigkeit mit „unbestimmten Koeffizienten" zu berechnen, und es wurde nur unterlassen, um eine unnötige Doppelspurigkeit zu vermeiden.

Nehmen wir an, es sei gelungen, die punktiert angedeuteten rechten Seiten der obigen Gleichungen irgendwie auszufüllen. Dann liefert die Methode der stationären Verteilung das wirkliche $f(\vartheta)$ als Lösung von

$$\sum \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = 0 . \tag{15}$$

Sie hat in unserem Falle die Form einer Differenzen-Differentialgleichung, die sehr schwierig zu handhaben wäre. Wir können diese Schwierigkeit umgehen, indem wir von vornherein f eine bestimmte analytische Form auferlegen. Wir setzen deshalb an

$$f(\vartheta, t) = \frac{3 f_0}{4\pi}(1 + g(t)\cos\vartheta), \tag{16}$$

wo $g(t)$ eine sehr kleine Zahl bedeuten soll. Wenn wir eine solche Lösung finden, so ist sie natürlich aus physikalischen Gründen auch die einzig mögliche.

Es sind nun drei Einflüsse, die eine gegebene Verteilung zu verändern suchen, nämlich die Temperaturbewegung, das Drehmoment des äußeren Feldes und die Protonensprünge.

Für den Einfluß der Temperaturbewegung benützen wir das allgemeine Gesetz für die Brownsche Bewegung der Drehung[1]):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T = \frac{1}{\Theta}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right], \quad \Theta = \frac{8\pi a^3\eta}{kT}.$$

Θ nennen wir im Anschluß an Debye die Relaxationszeit der Drehung. Die dieser Formel zugrunde liegenden Annahmen wurden bereits in der Einleitung erörtert. Nur war das Gesetz ursprünglich aufgestellt für *einen* Punkt der sich drehenden Kugel; wir können es aber auch auf eine beliebige Zahl ausdehnen, selbst wenn die Punkte untereinander starr verbunden sind. Zu diesem Zweck numerieren wir sie irgendwie mit 1, 2, 3, ... N. Das Gesetz ist dann richtig für $f_1, f_2, \ldots f_N$. Da aber f einfach die Summe dieser f_ν ist, so gilt es auch für f, da die Formel linear homogen ist. Der Einfluß der Temperaturbewegung auf die Verteilung kann also unverändert übernommen werden. Wir schreiben dafür auf Grund von (16)

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_T = -\frac{2}{\Theta}\,g. \tag{17}$$

Der zweite Term, der berechnet werden muß, ist der drehende Einfluß des Feldes auf die Ionen. Dieser Einfluß ist von Hückel überschätzt worden, indem er einerseits dem Ion das sehr hohe elektrische Moment $4{,}7\cdot10^{-18}$ beilegte und andererseits nicht beachtete, daß die Protonen von H_3O^+ und die Löcher von OH^- einen bedeutenden Winkel mit der Richtung des elektrischen Momentes bilden. Dieser Winkel χ ist in unserem Tetraedermodell $70^0\,32'$ und sein $\cos\frac{1}{3}$. Es wird sich nun zeigen, daß der Einfluß des Feldes gerade um diesen Faktor kleiner ist, als Hückel angenommen hatte.

Bezeichnen wir mit ϑ^* den Winkel, den die Dipolachse unseres Ions mit der Feldrichtung bildet, und mit f^* die Verteilungsfunktion dieser Dipolachsen, so kann man $f(\vartheta)$ aus $f^*(\vartheta^*)$ bestimmen, da alle Lagen um die Dipolachse gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Eine kurze Rechnung ergibt

$$f(\vartheta) = \frac{3}{\pi}\int_{\vartheta-\chi}^{\vartheta+\chi} \frac{f^*(\vartheta^*)\sin\vartheta^*\,d\vartheta^*}{\sqrt{\sin^2\chi\sin^2\vartheta - (\cos\vartheta^* - \cos\chi\cos\vartheta)^2}}. \tag{18}$$

Zur Vereinfachung dieses komplizierten Zusammenhanges haben wir nun eben die Annahme (16) eingeführt. Aus

$$f^*(\vartheta^*) = \frac{f_0}{4\pi}(1 + g^*(t)\cos\vartheta^*)$$

folgt nämlich exakt

$$g(t) = \frac{1}{3}g^*(t),$$

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_F = \frac{1}{3}\left(\frac{dg^*}{dt}\right)_F. \tag{19}$$

1) Vgl. J. H. Tummers, Diss. Utrecht 1914. Oder auch: P. Debye u. H. Sack, a. a. O., S. 149 u. 161ff. [Resultat: Formel (89)].

Es bleibt uns nun nur noch die Aufgabe, den drehenden Einfluß des Feldes auf die elektrische Achse des Ions festzustellen. Um dafür einen Ausdruck von der Form $\partial f/\partial t$ zu erhalten, muß man annehmen, daß das Feld genügend lange auf das Ion wirken kann, um ihm die konstante Winkelgeschwindigkeit zu erteilen, die durch die zweite Stokessche Formel

$$\frac{d\vartheta^*}{dt} = \frac{m\mathfrak{E}\sin\vartheta^*}{8\pi a^3\eta}$$

gegeben ist. m bedeutet dabei das elektrische Moment des Ions. Eine kurze Rechnung ergibt dann

$$\left(\frac{df^*}{dt}\right)_F = \frac{1}{\Theta}\,\frac{\xi\cdot F}{\sin\vartheta^*}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta^*}\,\left(f^*(\vartheta^*)\sin^2\vartheta^*\right),$$

$$\xi = \frac{m\mathfrak{E}}{hT}\cdot\frac{1}{F} = \frac{m(D+2)}{3\cdot 300\,.\,hT}\,. \tag{20}$$

ξF ist für vernünftige Feldstärken eine sehr kleine Größe gegenüber 1; setzen wir z. B. $m = 5\cdot 10^{-18}$, was sicher zu groß ist, so wird immer noch

$$\xi = 1{,}1\cdot 10^{-5}.$$

Sein Quadrat, sowie sein Produkt mit g können also vernachlässigt werden. Dann erhalten wir auf Grund von (16) und (19)

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_F = \frac{2}{3}\,\frac{1}{\Theta}\,\xi\cdot F. \tag{21}$$

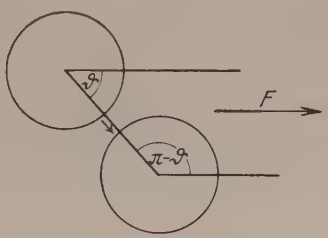

Fig. 7. Lage der Ionen beim Sprung eines Protons

Als letzten Term haben wir noch den Einfluß der Protonensprünge auf die Verteilungsfunktion zu untersuchen. Dabei soll Hückels Hypothese, daß die Sprünge nur von ϑ nach $\pi-\vartheta$ stattfinden, übernommen werden, da sie jedenfalls eine gute Approximation an die Wirklichkeit darstellt (vgl. Fig. 7). Hingegen wird die Zahl der Übergänge auf Grund von Fowlers Argumenten größer sein als Hückel annahm, da die Übergänge nicht einen Zustand $f(\vartheta) = f(\pi-\vartheta)$ herzustellen versuchen, sondern nach Gl. (12a) einen Zustand

$$\frac{f(\vartheta)}{f(\pi-\vartheta)} = \frac{1-q\cdot F\cos\vartheta}{1+q\cdot F\cos\vartheta}$$

oder

$$f(\vartheta) = \frac{3f_0}{4\pi}(1-q\cdot F\cdot\cos\vartheta).$$

Diesen Verteilungszustand suchen also die Übergänge herzustellen, ausgehend von der unbekannten Verteilung (16). Dazu benötigen sie eine gewisse Zeit, über die kaum unmittelbare Aussagen gemacht

werden können. Sie sei vorläufig mit t' bezeichnet. Wir erhalten so als dritte Gleichung den Einfluß der Übergänge auf g:

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{\ddot{U}} = -\frac{1}{t'}(g + q \cdot F). \tag{22}$$

Die Einführung des Ausdrücke (17), (21) und (22) in die Gleichung des stationären Zustandes

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_T + \left(\frac{dg}{dt}\right)_F + \left(\frac{dg}{dt}\right)_{\ddot{U}} = 0$$

liefert

$$g = \frac{1}{3}\,\frac{2\xi t' - 3q\Theta}{\Theta + 2t'} F. \tag{23}$$

Der Wert von f ergibt sich dann durch Einsetzen in (16). Von da können wir nun weiter auf die Zahl der Protonen schließen, die pro Zeiteinheit den Querschnitt einer Molekel passieren. Sie ist gegeben durch

$$\nu = -2\pi \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\ddot{U}} \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{2} f_0 \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta}. \tag{24}$$

Der durch alle Molekeln eines Kubikzentimeters vermittelte Strom wäre N/M-mal größer (wo N die Loschmittsche Zahl und M das Molvolumen des Wassers), wenn nicht manche dieser Stromelemente identisch wären. Die Anzahl der jeweils identischen Stromelemente ist gleich der Anzahl der Wassermolekeln, die ein solches Stromelement benützen muß, um die Strecke 1 cm zurückzulegen. Wir schreiben für diese Zahl $1/d$; dann ist d die effektive Strecke, um die ein Stromelement durch Vermittlung einer Wassermolekel befördert wird; wir nennen sie „molekulare Transportstrecke."

Wir erhalten so eine elektrische Stromdichte und identifizieren diese mit der aus der üblichen Beweglichkeitsvorstellung [Gl. (1)] resultierenden Stromdichte:

$$i = \frac{N}{M} f_0 e \cdot u_s \cdot F = \frac{N}{M} d e \frac{1}{2} f_0 \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta} F.$$

Drücken wir die scheinbare, zusätzliche Beweglichkeit u_s im Leitfähigkeitsmaß aus, und erinnern wir uns an die Festlegung der gewöhnlichen Beweglichkeit, so erhalten wir

$$\Lambda_H = \Lambda_{Na} + f \frac{1}{2} d \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta}. \tag{25}$$

Dieselbe Formel gilt auch für das Hydroxylion, nur daß gewisse Parameter dabei andere Werte annehmen.

ξ und q haben die Dimension von reziproken Feldstärken und bestimmen vermittelst (23) die Größenordnung von g; sie sind gegeben durch die Formeln (13) und (20). Wir haben ebenda auch festgestellt, daß sie sehr klein gegenüber 1 sind, womit unser Ansatz (16) gerechtfertigt ist. Wir können nun aber noch weiter gehen und zwischen den Hypothesen von Hückel und Fowler entscheiden, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde. Wir erhielten für ξ

$$\xi \sim 1{,}1 \cdot 10^{-5},$$

für q dagegen

$$q \sim 1{,}4 \cdot 10^{-7}.$$

Der Einfluß des Feldes auf die Ionen überwiegt also den auf die Protonen im Verhältnis 26:1, so daß der Entscheid in diesem Punkte eindeutig zugunsten der Hückelschen Auffassung gefallen ist. Auffallend ist übrigens, daß der Faktor $\frac{1}{3}$, den uns Formel (19) in die Rechnung brachte, durch die Dreizahl der Protonen wieder aufgehoben wird; auch hier wird also Hückels Rechnung bestätigt.

Für die molekulare Transportstrecke d sei im folgenden der Abstand zweier Wassermolekeln 2,8 ÅE eingesetzt. Dabei soll allerdings nicht verhehlt werden, daß dieser Wert sehr unzuverlässig ist. Eine Berechnung dieser Größe unter der Annahme eines idealen Kristallgitters liefert je nach dessen Struktur Resultate zwischen 1,7 und 3,1. Auch eine große Solvathülle könnte den Wert verändern, doch wollen wir im folgenden obigen Wert beibehalten.

Endlich bestätigt sich die Hückelsche Überlegung, daß

$$t' = \frac{\tau}{2}, \tag{26}$$

wo τ die mittlere Lebensdauer des Ions bedeutet. Unter diesem Begriff verstehen wir die Zeit, die im Mittel verstreicht, zwischen dem Moment, wo ein Proton eine Wassermolekel aufnimmt, bis sie es wieder abgibt. Die Formel ist an eine Annahme geknüpft. Wir erhalten nämlich primär

$$t' = \frac{\tau}{2} \frac{g + qF}{g}.$$

Führen wir die Annahme ein $\tau \gtrsim \Theta$, so ergibt sich aus (23)

$$g \sim \xi \cdot F \gg q \cdot F. \qquad \text{q. e. d.}$$

Die Annahme wird sich im IV. Teile bestätigen.

Wir können damit (25) in der Form schreiben:

$$\Lambda_{\substack{H \\ (OH)}} = \Lambda_{Na} + f \cdot \frac{1}{2} d \frac{D+2}{3} \frac{m}{kT} \frac{1}{300} \frac{1}{\tau + \Theta}. \tag{27}$$

Dabei bedeutet Λ_H die Beweglichkeit des Wasserstoffions, Λ_{Na} die des Natriumions, f die Faradaysche Konstante, d die „molekulare

Transportstrecke", D die Dielektrizitätskonstante, m das elektrische Moment des Ions, $\Theta = \frac{8\pi a^3 \eta}{hT}$ die Debyesche Relaxationszeit der Drehung, und endlich τ die mittlere Lebensdauer des Ions.

Zum Resultat (27) ist nun zu bemerken, daß es mit dem Hückelschen Ergebnis praktisch identisch ist, daß es aber weit davon entfernt ist, ein Schlußresultat darzustellen; denn bis anhin war ja vom Übergangsmechanismus überhaupt noch nicht die Rede. Die Vorstellungen über diesen Mechanismus sind im Hückelschen Verfahren in eine einzige Größe zusammengedrängt worden, nämlich in die mittlere Lebensdauer τ des Ions. Die Verschiedenheit der Ansichten muß deshalb bei der Berechnung dieser Größe zum Vorschein kommen.

4. Teil:
Die mittlere Lebensdauer der Ionen

Die Lebensdauer τ des Ions hängt voraussichtlich von zwei Dingen ab: von der Möglichkeit für die Protonen, Sprünge auszuführen, und von der Raschheit, mit der die Protonen durch die Drehungen des Ions befördert werden. Hingegen wird ein eventuelles Feld nicht von Bedeutung sein. Wir können deshalb das Ion an den Nachbarmolekeln orientieren, und zwar wollen wir dies im Hinblick auf Formel (14) so tun, daß wir an jedem Punkt der Ionenkugel wissen, wie weit das überschüssige Proton zu springen hat. Unter den benachbarten Löchern, die es aufzunehmen bereit sind, ist nun eines dadurch ausgezeichnet, daß es das Proton nachher wirklich erhalten wird; ebenso ist unter den Protonen der Wassermolekeln eines dadurch ausgezeichnet, daß es bestimmt ist, das überschüssige Loch von OH^- auszufüllen. Nach diesem ausgezeichneten Loch bzw. Proton soll die polare Achse unserer Ionenkugel weisen. Seine Entfernung von der Kugeloberfläche werde mit $2\varrho_0$ bezeichnet (vgl. Fig. 8). Die Distanz 2ϱ, die das Proton springen muß, ist in diesem System nur noch Funktion von ϑ. Was wir nun berechnen wollen, ist die stationäre Verteilung $f(\vartheta)$ der Protonen (bzw. Löcher) bezüglich unseres ausgezeichneten Loches (bzw. Protons).

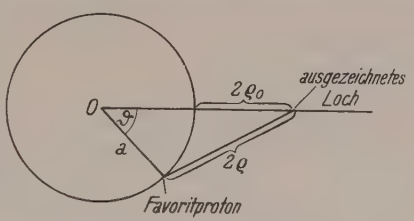

Fig. 8. Lage des Ions bei der Orientierung nach dem „ausgezeichneten Loch“

Sie wird einerseits durch die Temperaturbewegung, andererseits durch die Übergänge gestört werden. Bezüglich des ersten Terms scheint bei einer oberflächlichen Betrachtung keine Schwierigkeit

vorhanden zu sein. Warum sollte hier nicht wiederum die Formel für die Brownsche Bewegung der Drehung gültig sein? Sie lautet wie oben

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T = \frac{1}{\Theta}\,\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right). \tag{28}$$

Diese Formel ist aber im allgemeinen unrichtig, und zwar deshalb, weil das Koordinatensystem prospektiv gewählt wurde, nämlich so, daß am Ende der Lebensdauer des Ions ein Proton mit Sicherheit sich sehr nahe bei $\vartheta = 0$ befindet und von dort wegspringt. Die Temperaturbewegung führt also geradezu ein Proton — wir wollen es den Favoriten nennen — zu diesem Winkelbereich hin, was natürlich mit Formel (28) nicht im Einklang steht. Wir müssen also die statistische Gesamtheit, die in $f(\vartheta)$ enthalten ist, so wählen, daß das prospektive Element in der Wahl des Koordinatensystems verschwindet.

Ich war nur in einem Falle imstande, dieses Problem zu lösen, nämlich wenn die von Fowler postulierte Eistridymitstruktur des Wassers zu Recht besteht[1]). In diesem Fall umgeben 4 Wassermolekeln das Ion in Tetraedergruppierung, und wir dürfen auch annehmen, daß das Feld des Ions sie so dreht, daß jede von ihnen dem Ion ein Loch präsentiert. Bei dieser Struktur behaupten wir, daß die Wahl der drei Protonen und des einen Loches von H_3O^+ als statistische Gesamtheit die Formel (28) zuläßt. Der Beweis geht am besten per absurdum. Sowohl die Bestimmung der 4 Glieder der statistischen Gesamtheit, als auch der 4 wartenden Löcher, die je ein Tetraeder bilden, enthält kein prospektives Element. Die Temperaturbewegung kann also keine ihrer gegenseitigen Lagen auszeichnen. Nehmen wir nun an, sie würde trotzdem so wirken, daß bei $\vartheta = 0$ eine Häufung eintritt; dann würde aus geometrischen Gründen auch bei $\vartheta = 109^0$ eine Häufung entstehen. Diese Häufung befände sich aber gerade bei den drei anderen Löchern, und die Temperaturbewegung würde eine parallele Lage der beiden Tetraeder gegenüber anderen auszeichnen. Dies widerspricht unserer obigen Aussage und kann also nicht richtig sein. Somit ist die Prospektivität des Systems eliminiert und Formel (28) besteht zu Recht.

Es ist anzunehmen, daß auch in anderen Fällen die Vermehrung der statistischen Gesamtheit um einen Faktor n die Formel (28) rettet. Dieser Faktor muß um so größer sein, je größer die Zahl der unmittelbar benachbarten Löcher ist. Es wird sich zeigen, daß die Lebensdauer dieser Zahl n umgekehrt proportional ist, wie wir gefühlsmäßig erwarten würden; denn die Vielzahl dieser Gebilde muß natürlich Sprünge erleichtern und die Lebensdauer des Ions reduzieren.

Bei der Untersuchung der Übergänge ergibt sich aus der Wahl des Koordinatensystems noch eine weitere Schwierigkeit. Bei jedem Sprunge wechselt das ausgezeichnete Loch seine Identität, und infolgedessen ändert das Koordinatensystem in höchst unübersichtlicher Weise seine Orientierung. Dies ist aber andererseits auch ein Vorteil; denn wenn wir diese Aussage (vielleicht unerlaubterweise) bis in ihr Extrem verfolgen, können wir daraus schließen, daß zwischen der Art, wie die Protonen unsere Kugel verlassen, und der Art, wie sie auf ihr wieder erscheinen, keinerlei Beziehung besteht; nur ihre Gesamtzahl ist dieselbe. Wir können also, in schroffem Gegensatz

1) Vgl. J. D. Bernal u. R. H. Fowler, a. a. O. S. 524. Fig. 6.

zu der im III. Teil benutzten Methode (wo alle bei ϑ austretenden Protonen bei $\pi - \vartheta$ wieder eintraten), den Einfluß der aus- und eintretenden Protonen auf die Verteilungsfunktion getrennt behandeln, und müssen sie nur am Schluß durch die oben angedeutete Integralbeziehung verknüpfen.

Die Auseinandersetzungen bei Anlaß der Temperaturbewegung sind auch für den Einfluß der einströmenden Protonen von Nutzen. Wir eliminierten durch die Wahl der statistischen Gesamtheit jede Prospektivität des Koordinatensystems. Wenn deshalb die Wassermolekeln im Zustand der idealen Unordnung sich befinden, d. h. wenn weder Kettenbildung, noch Polymerisation, noch kristalline Lagerung[1]) vorhanden ist, kurz, wenn die Protonen einer Wassermolekel in keiner Weise an das Loch einer Nachbarmolekel gebunden erscheinen, so bevorzugen die einströmenden Protonen keinen Winkel gegenüber dem anderen und wir erhalten

$$\left(\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial t}\right)_E = \text{const}.$$

Die eben gemachte Annahme ist nun natürlich nicht richtig, und infolgedessen ist die rechte Seite dieser Gleichung doch eine Funktion von ϑ, mit einem Maximum bei $\vartheta = 0$. Es ist dann aber wenigstens der Sinn dieser Funktion klar. Alle Eigenschaften des Resultats, die daraus erwachsen, daß der obige Ausdruck keine Konstante ist, sind als eine Folge der kristallinen Struktur des Wassers zu betrachten.

Während die Wahl unserer statistischen Gesamtheit bisher nur Vereinfachungen brachte, kompliziert sie den Effekt der austretenden Protonen. Hätten wir nur die Favoriten in unserer Gesamtheit, so würden sie nur bei $\vartheta = 0$ abfließen und dort eine Vertiefung der Funktion verursachen. Die analytische Form dieses Einflusses ist ebenfalls leicht anzugeben. Die Zahl der bei einem Winkel ϑ austretenden Protonen ist einerseits proportional der Zahl der dort vorhandenen Protonen und andererseits umgekehrt proportional der dort herrschenden Übergangszeit t^*:

$$\left(\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial t}\right)_A = - c_1 \frac{f(\vartheta)}{t^*(\vartheta)}.$$

Die Erweiterung der statistischen Gesamtheit hat aber zur Folge, daß bei jedem Sprunge die $n-1$ Genossen des Favoriten automatisch von der Kugel verschwinden und ebenso automatisch wieder auftauchen. Das wird weitere Vertiefungen in der Funktion $f(\vartheta)$ verursachen, die bei anderen Winkeln liegen (im Tetraederfall z. B. bei 109° 28′). Es ist nun zum Glück so, daß die Vertiefungen verhältnismäßig eng begrenzt sind, weil $t^*(\vartheta)$ rasch sehr große Werte annimmt. Sie sind deshalb Gebilde, die voneinander fast ganz getrennt sind und sich gegenseitig nur wenig beeinflussen. Wir können deshalb die Berechnung jener sekundären Vertiefungen überhaupt beiseite lassen, da wir zum voraus wissen, daß die Zahl der dort verschwindenden Glieder der statistischen Gesamtheit $n-1$ mal die Zahl der bei $\vartheta = 0$ verschwindenden beträgt. Nur wenn n allzugroß würde, d. h. wenn die Nichtfavoriten auf näher als etwa 50° an 0° heranrückten, würde das hier entwickelte Verfahren zusammenbrechen. Wir benützen somit den obigen Ausdruck

1) Unter kristalliner Lagerung wird hier erst in zweiter Linie die regelmäßige Anordnung der Molekeln verstanden, sondern in erster Linie ihre regelmäßige Orientierung.

für $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_A$, multiplizieren ihn aber mit n, sobald wir an die Berechnung der mittleren Lebensdauer gehen.

Das eingeschlagene Verfahren sei noch einmal kurz von einem anschaulicheren, aber weniger strengen Gesichtspunkte aus beleuchtet. Wenn wir nur die Favoriten in die statistische Gesamtheit aufnehmen, so ist der Einfluß der austretenden Protonen leicht anzugeben. Die beiden anderen Terme liefern aber dann eine starke Häufung in der Umgebung von $\vartheta = 0$. Diese Häufung erhöht aber die Anzahl der dort austretenden Protonen, da sie proportional $f(\vartheta)$ ist. Den Faktor, um den sie erhöht wird, nennen wir n, und das Problem stellt sich, ihn zu bestimmen. Es ist leicht einzusehen, daß die direkte Methode kaum gangbar wäre, und deshalb führten wir so viele fiktive Protonen ein, daß jene Häufung verschwand. Es gelang uns auch in einem speziellen Fall, auf diese Weise den Wert $n = 4$ zu bekommen. Im allgemeinen aber ist dies nur approximativ möglich.

Wir erhalten also für den Einfluß der Übergänge auf die Verteilungsfunktion einen Ausdruck von der Form:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\ddot{U}} = - c_1 \frac{f(\vartheta)}{t^*(\vartheta)} + c_2 \varkappa(\vartheta). \tag{29}$$

Der Ausdruck (29) genügt zwar schon zur Bestimmung der analytischen Form von τ, und diese allein bestimmt wiederum die Temperaturabhängigkeit. Der Einfachheit halber wollen wir aber doch die Koeffizienten gleich mitbestimmen. Die Schwierigkeit, die dabei auftritt, ist die, daß der quantenmechanische Übergang nicht den Charakter einer gleichförmigen Strömung besitzt. Er ist aber jedenfalls einer Strömung äquivalent, und zwar so, daß nach der Zeit t^* die Hälfte aller Protonen gesprungen sind[1]). Daraus ergibt sich

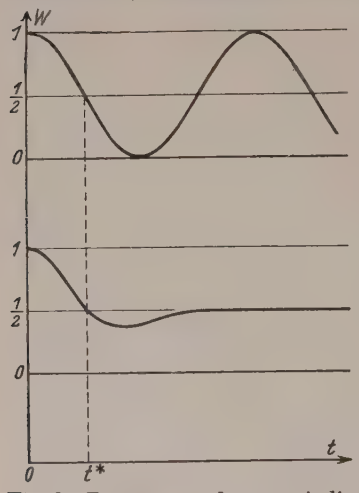

Fig. 9. Zerstörung des „periodischen Überganges“ durch die Unbestimmtheit gewisser Modellgrößen

$$c_1 = \frac{1}{2}. \tag{29a}$$

1) Man sieht dies leicht an Hand von Fig. 9 ein. ϱ_0 ist ja schon selbst ein Mittelwert verschiedener möglicher Abstände. In Formel (12) treten also statt der periodischen Funktionen Fourierintegrale auf, deren Gestalt die Bedeutung von t^* unmittelbar klarlegt.

Endlich liefert die Bedingung

$$\int_0^{\pi} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathfrak{U}} \sin\vartheta \, d\vartheta = 0$$

auch die Konstante c_2.

Zur Abkürzung unserer Formeln schreiben wir

$$\cos\vartheta = x,$$
$$2\pi f(\vartheta) = g(x),$$
$$\frac{\Theta}{2t^*(\vartheta)} = w(x),$$
$$2\pi c_2 \varkappa(\vartheta) = u(x) \int_{-1}^{+1} w(x)\, g(x)\, dx,$$

d. h. es gilt also

$$\int_{-1}^{+1} u(x)\, dx = 1.$$

Dann hat die Differentialgleichung der stationären Verteilung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathfrak{U}} = 0$$

die analytische Form

$$(30)\quad (1-x^2)\, g''(x) - 2x\, g'(x) - w(x)\, g(x) + u(x) \int_{-1}^{+1} w(x)\, g(x)\, dx = 0.$$

Dazu muß $g(x)$ auch noch der Bedingung genügen, an den beiden Endpunkten -1 und $+1$ regulär zu sein. Wir wollen die Normierung so vornehmen, daß

$$\int_{-1}^{+1} g(x)\, dx = 1.$$

Es soll nun noch kurz die Gestalt der Funktion $w(x)$ diskutiert werden. Sie hängt von x ab vermittels $t^*(\vartheta)$, und diese Abhängigkeit ist deshalb im wesentlichen exponentiell. Die anderen Formen, in denen ϱ außerdem noch in die Formel (14) eingeht, sind daneben völlig belanglos; wir können deshalb in ihnen ϱ konstant halten, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen. Die Fig. 8 liefert dann für $w(x)$

$$(31)\qquad w(x) = w(1)\, e^{-\gamma(1-x)},$$

wo die Konstanten gegeben sind durch

$$32)\qquad \begin{cases} \gamma = \frac{1}{2} \varkappa \lambda a (a + 2\varrho_0), \\ w(1) = \frac{\Theta}{2t^*(0)} = \frac{\Theta}{2t_0^*}, \\ \qquad = \frac{4\Theta}{h} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi \varkappa^3}} \frac{(1 - e^{-\varkappa \lambda \varrho_0^2})\, e^{-\varkappa \lambda \varrho_0^2}}{\varrho_0}. \end{cases}$$

Dabei besitzt (31) für jedes Modell Bedeutung, während (32) den Rechnungen von Teil 2 entnommen ist. Für γ erhalten wir

$$\gamma \sim 60;$$

wenn wir berücksichtigen, daß der Abstand a des Protons vom Sauerstoffkern ungefähr 1 ÅE beträgt.

Die folgenden Seiten bis zum abschließenden Ergebnis (40) sollen nun der Auflösung von Gl. (30) gewidmet sein.

Zu diesem Zweck entwickeln wir die gesuchte Funktion nach den Eigenfunktionen des Intervalls, den Legendreschen Polynomen. Dies liegt um so näher, als der differentielle Teil von (30) mit der Differentialgleichung dieser Polynome identisch ist. Wir schreiben also:

$$g(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu P_\nu(x) \tag{33}$$

und erhalten sofort:

$$\begin{cases} \alpha_0 = \dfrac{1}{2} \\ -\dfrac{2m(m+1)}{2m+1}\alpha_m - \Omega \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu j_{\nu m} + \Omega k_m \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu j_{0\nu} = 0. \end{cases} \tag{34}$$

Dabei wurden folgende Größen eingeführt:

$$\begin{cases} \Omega = \dfrac{w(1)}{\gamma} = \dfrac{\Theta}{2\gamma t_0^*}, \\ j_{mn} = \gamma e^{-\gamma} \int_{-1}^{+1} e^{\gamma x} P_n(x) P_m(x)\, dx, \\ k_m = \int_{-1}^{+1} u(x) P_m(x)\, dx, \\ k_0 = 1, \end{cases} \tag{34a}$$

Die anderen k_m sind nur dann von 0 verschieden, wenn das Wasser kristalline Tendenzen zeigt.

Nehmen wir an, die Gl. (34) seien nach den α_ν aufgelöst, so ergibt sich die mittlere Lebensdauer τ sofort zu

$$\frac{1}{\tau} = n \cdot 2\pi \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_A \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{n}{\Theta} \Omega \sum_0^{\infty} \alpha_\nu j_{0\nu}. \tag{35}$$

Die Möglichkeit, die Gl. (34) aufzulösen, ist nun aufs engste mit den Eigenschaften der Integrale j_{mn} verknüpft, denen wir uns nun längere Zeit widmen müssen. Wir können dies um so eher tun, als sie keineswegs an das vorliegende Problem geknüpft sind, sondern überall dort von Bedeutung sein sollten, wo es gilt, die Exponentialfunktion in eine Differentialgleichung auf der Kugelschale einzuführen.

Berechnen wir die $j_{m\,n}$ durch partielle Integration, so wird auf Grund der Symmetrieeigenschaften der P_ν:

$$j_{m\,n}(\gamma) = \sum_{\nu=0}^{m+n} (-1)^\nu c_\nu^{m\,n} \gamma^{-\nu} - (-1)^{m+n} e^{-2\gamma} \sum_{\nu=0}^{m+n} c_\nu^{m\,n} \gamma^{-\nu}. \tag{36}$$

Weil wir es aber hier mit ziemlich großen Werten des Exponenten γ zu tun haben, so kann der zweite Teil meist vernachlässigt werden.

Ziehen wir die Differentialgleichung der Legendreschen Polynome zu Rate, so können die $c_\nu^{m\,n}$ leicht explizit bestimmt werden:

$$c_\nu^{0\,n} = \left[\frac{d^\nu}{dx^\nu} P_n(x)\right]_{x=1} = \frac{(n+\nu)!}{(n-\nu)!\,\nu!\,2^\nu} \tag{36a}$$

und ebenso

$$c_\nu^{m\,n} = \left[\frac{d^\nu}{dx^\nu}\left(P_n(x)\,P_m(x)\right)\right]_{x=1} = \sum_\varkappa \binom{\nu}{\varkappa} c_\varkappa^{0\,n}\, c_{\nu-\varkappa}^{0\,m}. \tag{36b}$$

Dabei ist der laufende Index $\varkappa$ beschränkt auf die Werte, die zugleich den vier Ungleichungen $0 \leqq \varkappa \leqq \nu$, $\nu - m \leqq \varkappa \leqq n$ genügen. Die daraus sich ergebenden Werte von $c_\nu^{m\,n}$ sind alle ganzzahlig.

In der folgenden Tabelle ist nun eine numerische Auswertung der Formel (36) für verschiedene Werte von γ durchgeführt:

Werte von $j_{m\,n}(\gamma)$ als Funktion von γ, m und n

$\gamma =$		5	10	20	30	40	50	60	70	80	100
m	n										
0	0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0	1	0,8001	,9000	,9500	,9667	,9750	,9800	,9833	,9857	,9875	,9900
0	2	,5199	,7300	,8575	,9033	,9269	,9412	,9508	,9577	,9630	,9703
0	3	,2801	,5350	,7356	,8161	,8592	,8859	,9041	,9174	,9273	,9415
0	4	,1277	,3555	,6001	,7129	,7765	,8172	,8453	,8660	,8818	,9044
0	5	,0502	,2150	,4656	,6023	,6844	,7388	,7774	,8059	,8281	,8601
0	6	,0173	,1189	,3440	,4920	,5882	,6547	,7029	,7394	,7679	,8097
0	7	,0053	,0604	,2420	,3890	,4932	,5686	,6249	,6686	,7033	,7548
0	8	,0015	,0283	,1623	,2975	,4032	,4841	,5495	,5961	,6361	,6966
1	1	,6799	,8200	,9050	,9355	,9512	,9608	,9673	,9718	,9753	,9802
1	2	,4881	,6810	,8214	,8763	,9055	,9235	,9358	,9447	,9514	,9609
1	3	,2958	,5160	,7104	,7945	,8410	,8703	,8905	,9053	,9166	,9326
1	4	,1524	,3572	,5856	,6972	,7621	,8042	,8337	,8555	,8722	,8963
1	5	,0680	,2265	,4603	,5925	,6738	,7285	,7676	,7970	,8198	,8528
2	2	,4142	,5914	,7535	,8248	,8642	,8892	,9065	,9190	,9286	,9423
2	3	,3043	,4765	,6622	,7530	,8057	,8401	,8641	,8818	,8955	,9152
2	4	,1896	,3549	,5572	,6670	,7339	,7787	,8107	,8347	,8533	,8802
2	5	,1001	,2438	,4489	,5731	,6531	,7084	,7487	,7792	,8032	,8384
3	3	,2792	,4165	,5935	,6946	,7556	,7965	,8259	,8478	,8649	,8896
3	4	,2165	,3406	,5159	,6236	,6934	,7421	,7775	,8044	,8256	,8567
3	5	,1398	,2581	,4300	,5447	,6229	,6791	,7209	,7533	,7790	,8172
4	4	,2109	,3088	,4633	,5695	,6429	,6957	,7353	,7658	,7901	,8263
4	5	,1693	,2604	,4027	,5080	,5845	,6418	,6855	,7201	,7484	,7898
5	5	,1702	,2446	,3666	,4640	,5394	,5978	,6436	,6805	,7106	,7568

Die obige Tabelle zeigt sofort, daß es nicht möglich sein wird, alle notwendigen Werte der j_{mn} auf diesem Wege zu bestimmen. Wir müssen deshalb diese Zahlenangaben durch allgemeine Gesetze ergänzen. Das erste der beiden führt die j_{mn} auf die j_{0n} zurück, und dient zur Vereinfachung unserer mathematischen Relationen; es ist nur approximativ gültig. Das zweite gestattet, die Funktion von 2 Variabeln $j_{0n}(\gamma)$ auf eine solche einer einzigen zu reduzieren und gilt auf 2 bis 3 Stellen nach dem Komma; es dient uns zur Extrapolation von $j_{0n}(\gamma)$ auf hohe Werte von n und γ.

Fürs erste wollen wir j_{mn} mit j_{0m} und j_{0n} verknüpfen. Schreiben wir die ersten drei Glieder von (36) explizit hin, so ergibt sich daraus:

$$j_{mn} = j_{0m} j_{0n} \left[1 + \frac{n(n+1)\,m(m+1)}{4\gamma^2} + O(\gamma^{-3})\right]. \tag{37}$$

Da diese Formel den eigentlichen Schlüssel zur Lösung des Gleichungssystems (34) bilden wird, so ist sie wohl einer genaueren Prüfung wert. Diese ist in der folgenden Tabelle $\gamma = 10$ und $\gamma = 50$ durchgeführt worden. An erster Stelle steht das Produkt $j_{0m} \cdot j_{0n}$, an zweiter Stelle der genauere durch (37) definierte Ausdruck, an letzter Stelle endlich der genaue, bereits oben angegebene Wert von j_{mn}:

		$\gamma = 10$			$\gamma = 50$		
m	n	$j_{0m}j_{0n}$	$j_{0m}j_{0n}(1+\ldots)$	j_{mn}	$j_{0m}j_{0n}$	$j_{0m}j_{0n}(1+\ldots)$	j_{mn}
1	1	0,810	0,818	0,8200	0,960	0,961	0,9608
1	2	,657	,677	,6810	,923	,924	,9235
1	3	,481	,510	,5160	,868	,870	,8703
1	4	,320	,352	,3572	,802	,804	,8042
1	5	,1935	,2225	,2265	,725	,728	,7285
2	2	,533	,581	,5914	,886	,889	,8902
2	3	,391	,461	,4765	,834	,840	,8401
2	4	,2595	,3375	,3549	,769	,779	,7787
2	5	,157	,2275	,2438	,696	,708	,7084
3	3	,2865	,390	,4165	,785	,796	,7965
3	4	,190	,304	,3406	,724	,742	,7421
3	5	,115	,2185	,2581	,654	,678	,6791
4	4	,1265	,2525	,3088	,668	,695	,6957
4	5	,0765	,191	,2604	,604	,641	,6418
5	5	,0462	,1502	,2446	,546	,595	,5978

Aus dieser Tabelle ist sofort ersichtlich, daß die Übereinstimmung der drei Zahlen für hohe Werte von n und m und niedere Werte von γ schlechter wird. In unseren späteren Untersuchungen werden wir im wesentlichen die Relation $j_{mn} = j_{0m} \cdot j_{0n}$ benützen, während der Klammerausdruck von (37) zur Abschätzung des Fehlers dienen soll; und für diese Zwecke ist die Formel jedenfalls hinreichend.

Die zweite Aufgabe, die wir durchzuführen haben, ist die, die Berechnung von $j_{0m}(\gamma)$ für hohe Werte von m durchzuführen. Wir gehen dazu aus von der Relation

$$P_n'(1) = \frac{1}{2} n(n+1).$$

Wir begehen nur einen Fehler von der Ordnung $1/n^2$, wenn wir dafür schreiben:

$$P_n'(1) = \frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Wir erhalten daraus für hinreichend kleine Werte von ε:

$$P_n(1-\varepsilon) = 1 - \frac{1}{2}\varepsilon\left(n+\frac{1}{2}\right)^2.$$

Daraus folgt:

$$P_n(1-\varepsilon) = P_{\beta n + \frac{1}{2}(\beta-1)}\left(1-\frac{\varepsilon}{\beta^2}\right).$$

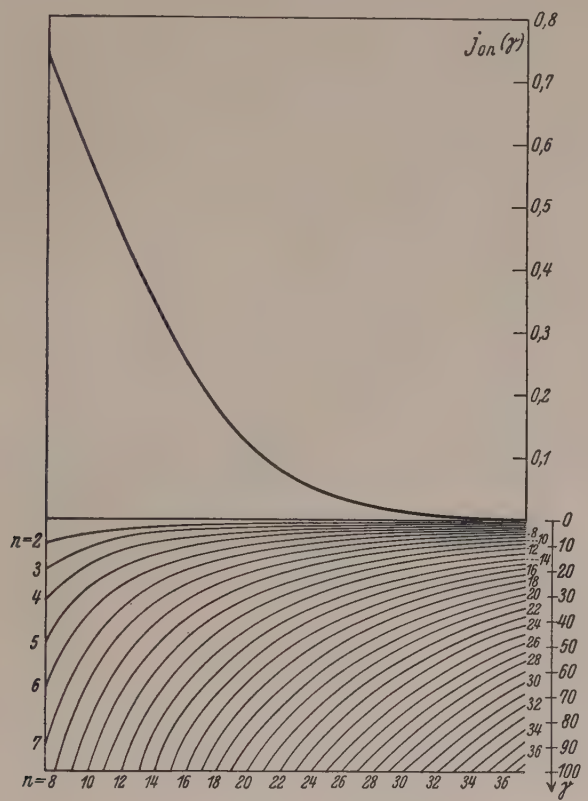

Fig. 10. Tafel der Integrale $j_{on}(\gamma) = \gamma\, e^{-\gamma}\int_{-1}^{+1} e^{\gamma x} P_n(x)\, dx$ als Funktionen von n und γ

Ebenso gilt:

$$e^{-\gamma\varepsilon} = e^{-\beta^2\gamma\left[1-\left(1-\frac{\varepsilon}{\beta^2}\right)\right]}.$$

Wir setzen $1-\varepsilon = x$ und $1-\frac{\varepsilon}{\beta^2} = y$, multiplizieren die beiden letzten Gleichungen, sowie die Relation

$$dx = \beta^2\, dy$$

miteinander und erhalten die in der Umgebung von $x = 1$ gültige Beziehung:

$$e^{-\gamma} P_n(x)\, e^{\gamma x}\, dx = e^{-\beta^2\gamma} P_{\beta n + \frac{1}{2}(\beta-1)}(y)\, e^{\beta^2\gamma y}\, \beta^2\, dy.$$

Integrieren wir beide Seiten dieser Gleichung von -1 bis $+1$, so begehen wir dabei zwei Fehler. Erstens sind die unteren Grenzen auf beiden Seiten nicht entsprechend gewählt, und zweitens ist die obige Formel über Gültigkeitsbereich hinaus benützt. Beide Fehler sind aber deshalb belanglos, da der Integrand in jenen Bereichen exponentiell verschwindet und fast der ganze Beitrag zu den Integralen aus der Umgebung des Punktes $+1$ stammt. Wir erhalten so die für alle Werte von β gültige Beziehung:

$$j_{0\,n}(\gamma) = j_{0\,\beta n + \frac{1}{2}(\beta-1)}(\beta^2\gamma)\,. \tag{38}$$

Diese Formel kann so behandelt werden, daß man $j_{0\,n}(\gamma)$ auf eine Funktion von nur einer Variabeln reduziert. In Fig. 10 wurde dies graphisch durchgeführt. Der obere Teil des Blattes enthält die Kurve für $j_{0\,n}$, wie sie sich ergibt, wenn $\beta^2\gamma$ konstant gehalten wird. j ist dann nur noch Funktion des Index $s = \beta n + \frac{1}{2}(\beta - 1)$, der natürlich auch gebrochene Werte annehmen kann. Der untere Teil der Figur gestattet, diesen Index s auf den wahren Index n und die Größe γ zurückzuführen. Die gezeichneten Kurven sind die Kurven $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ in der s–γ-Ebene.

Die Relation wird am berechneten Material auf etwa zwei Stellen nach dem Komma erhärtet und wird nur für $j > 0{,}8$ unzulänglich, wie zu erwarten war. Wir können deshalb Fig. 5 zur Extrapolation benützen. Man sucht zu diesem Zweck zuerst auf der unteren Hälfte der Figur den Wert des Index s für ein gegebenes Paar von Werten n und γ. Von diesem Punkt aus fährt man dann vertikal aufwärts und erhält den zugehörigen Wert von j.

Damit sind die Hilfsmittel geschaffen, um die Gl. (34) nach den a_ν aufzulösen. Wir führen dazu eine weitere Unbekannte ein, nämlich:

$$A = \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu j_{0\,\nu}\,.$$

Weiter werden wir die Summe benötigen:

$$B = -\sum_{0}^{\infty} \nu(\nu+1)\,\alpha_\nu j_{0\,\nu}\,.$$

Sie ist zwar ebenfalls eine Unbekannte, kann aber aus dem Schlußresultat bestimmt werden, da sie nur für die Abschätzung des Fehlers von Bedeutung ist.

Weiter führen wir folgende Definitionen ein:

$$\left\{\begin{aligned} J(\gamma) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\nu+1}{4\nu(\nu+1)}\, j_{0\nu}^2\,,\\ J'(\gamma) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\nu+1}{2}\, j_{0\nu}^2\,,\\ K &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\nu+1}{4\nu(\nu+1)}\, k_\nu j_{0\nu}\,,\\ K' &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\nu+1}{2}\, k_\nu j_{0\nu}\,. \end{aligned}\right. \tag{39}$$

Wir nehmen natürlich an, daß die Konvergenz aller dieser Reihen sichergestellt ist, was um so eher erlaubt ist, als die beiden ersten Summen nur vom Parameter γ abhängen und explizit ausgewertet werden können. Die beiden anderen aber werden sicher durch diese majorisiert; hier sind ihre Werte als Funktionen von γ:

γ	$J(\gamma)$	$J'(\gamma)$
0	0,000	0,00
5	0,300	1,99
10	0,476	4,49
20	0,647	9,51
30	0,747	14,52
40	0,818	19,46
50	0,873	24,46
60	0,918	29,38
70	0,957	34,44
80	0,991	39,53

Übrigens ist auffallend, daß J' sehr genau durch die Beziehung

$$J'(\gamma) = \frac{1}{2}(\gamma - 1)$$

darstellbar ist. Einen analytischen Beweis dafür zu erbringen, war ich nicht imstande.

Viel schwerer ist es, über K und K' etwas zu sagen. Wir wissen nur, daß K bedeutend kleiner als J und K' bedeutend kleiner als J' ist, und daß sie beide bei Abwesenheit von kristallinen, bzw. polymerisierenden Tendenzen des Wassers verschwinden.

Wir erhalten nun aus (34) und (37)

$$-\frac{2m(m+1)}{2m+1}\alpha_m - \Omega(j_{0m} - k_m)A + \Omega\frac{m(m+1)}{4\gamma^2}j_{0m}B = 0.$$

Dabei soll das letzte Glied nicht mit den beiden anderen als gleichberechtigt betrachtet werden, sondern soll zur Abschätzung des begangenen Fehlers dienen. Wir multiplizieren mit $\frac{2m+1}{2m(m+1)}j_{0m}$ und summieren über alle m von 1 bis ∞; endlich addieren wir dazu noch die Relation $\alpha_0 = \frac{1}{2}$ und erhalten

$$A = \frac{1}{2} - 2\Omega(J - K)A + \frac{1}{4\gamma^2}\Omega J' B,$$

$$A = \frac{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\Omega J' B\right)}{1 + 2\Omega(J - K)}.$$

Daraus folgt auf Grund von (35)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\Theta} \cdot n\Omega A = \frac{n\left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\Omega J' B\right)}{4\gamma t_0^* + 4\Theta(J - K)}.$$

Wir wollen diese Formel der Übersichtlichkeit halber in zwei Teile spalten. Erstens erhalten wir als eigentliches Resultat unserer Rechnungen

$$\tau = \frac{4}{n}\gamma t_0^* + \frac{4}{n}(J(\gamma) - K)\Theta. \tag{40}$$

Dabei stellt t_0^* den Minimalwert der Übergangszeit vor (bei $\vartheta = 0$); weiter ist n eine Zahl von der Größenordnung 4, γ die Steilheit, mit der t^* von seinem Minimalwert aus ansteigt [Formel (31)], Θ die Relaxationszeit der Drehung, J eine numerische Funktion von γ, deren Werte auf dem vorigen Blatt verzeichnet sind, und endlich ist K eine ziemlich schlecht bekannte Größe, von der wir nur wissen, daß sie verschwindet, wenn weder kristalline noch polymerisierende Tendenzen im Wasser vorhanden sind; immerhin ist sie sehr wahrscheinlich bedeutend kleiner als J.

Der zweite Teil unserer aufgespaltenen Formel liefert uns eine Abschätzung des Fehlers, mit dem Formel (40) behaftet ist. Wir bestimmen dazu B aus den bisherigen Resultaten:

$$B = \frac{\Theta}{n\tau}(J' - K').$$

Daraus folgt nach einigen Umformungen

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{64}\frac{\Theta}{\gamma t_0^*}}. \tag{41}$$

Es geht aus den Abschätzungen des fünften Teiles hervor, daß γt_0^* nicht sehr stark von der Wahl der verschiedenen Parameter abhängt; wir wollen hier die von S. 586 benützen. Θ ist auf S. 582 zu finden. Vermittels Θ wird auch der Fehler (41) eine Funktion der Temperatur. Wir erhalten dafür in Prozent:

Temp.	0°	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°
H_3O^+	10,2	6,1	5,3	3,1	2,2	1,6	1,1	0,8
OH^-	29,0	18,5	16,7	10,4	7,4	5,4	3,9	2,9

Berücksichtigt man außerdem, daß τ in der Schlußformel als Summand neben Θ auftritt, so wird der Fehler noch halbiert und kann höchstens in der Umgebung des Gefrierpunktes eine Rolle spielen.

Nach diesen langwierigen mathematischen Untersuchungen können wir nun endlich daran gehen, das erhaltene Resultat vom physikalischen Gesichtspunkt aus zu diskutieren. Das wesentliche Merkmal von (40) ist, daß sich die mittlere Lebensdauer additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, einem Anteil, der der Übergangszeit des Protons, und einem Anteil, der der Relaxationszeit der Drehung des Ions proportional ist. Dieses Resultat ist sehr anschaulich nahezubringen. Die mittlere Lebensdauer ist die Zeit, die von der Aufnahme bis zur Abgabe des Protons (bzw. Lochs) durch das Ion verstreicht. Diese Zeit wird von unserem Proton auf zwei Arten

verbracht; während des größeren Teiles irrt es infolge der Temperaturbewegung des Ions auf der Kugeloberfläche hin und her; ein kleinerer Bruchteil der Zeit aber wird benötigt, um durch die Potentialschwelle zu einer Nachbarmolekel zu dringen. Die beiden additiven Glieder der Formel entsprechen diesen beiden Zeitanteilen vollkommen. Diese Gestalt des Ausdruckes zeigt auch deutlich, daß die beiden betrachteten Prozesse als gleichberechtigt zu betrachten sind, wobei allerdings der langsamere Prozeß, d. h. die Drehung des Ions, den größeren Einfluß auf τ ausübt. Interessant ist übrigens auch die Art, wie die Kristallstruktur in die Formel eingeht. Sie ist nämlich nicht imstande, die mittlere Übergangszeit zu verkürzen, sondern sie wirkt ausschließlich auf den Zeitanteil, der zur Drehung des Ions benötigt wird. Es sei immerhin erwähnt, daß eine Kristallstruktur, die sich nicht nur auf die Molekeln, sondern auch auf die darin eingebetteten Ionen bezieht, genau so in (40) eingeht, wie die Zahl n, und somit beide Anteile reduziert. Aus diesem Grunde wurde sie auch nicht in die Rechnung eingeführt.

Mit Formel (40) sind nun alle notwendigen Rechnungen durchgeführt, und wir können an die Diskussion des Ergebnisses gehen.

5. Teil:

Diskussion des Ergebnisses

Die rechnerische Verfolgung der im ersten Teil entwickelten Vorstellungen hat durch die beiden Gl. (27) und (40) ihren Abschluß gefunden. *Gl. (27)* ist schon von Hückel *auf Grund der Debyeschen Vorstellungen aufgestellt* und ist von uns bestätigt worden; sie enthält *keinerlei Hypothese über die Art der Protonensprünge.* Die *Gl. (40) ist das wesentliche Resultat der vorliegenden Arbeit* und wurde durch eine *Kombination von Debye-Hückel mit einer quantenmechanischen Untersuchung der Übergänge* gewonnen. Es stellt sich nun die Frage, ob wir mit dem Experiment im Einklang sind.

Wir wollen diesen Vergleich in zwei Etappen durchführen. Wir haben mehrere Male festgestellt, daß gerade numerische Koeffizienten die größten Schwierigkeiten machen, während funktionelle Zusammenhänge viel einfacher zu durchschauen sind. Wir wollen diese Stufenfolge auch bei der Prüfung des Ergebnisses einhalten, d. h. *zuerst seine Temperaturabhängigkeit,* und erst *nachher seine numerische Größe untersuchen.*

Um über die *Temperaturabhängigkeit* etwas aussagen zu können, wollen wir eine generelle Hypothese an die Spitze stellen. Wir wollen annehmen, daß alle Größen, die sich auf die innere Struktur

des Wassers beziehen, so langsam sich ändern, daß sie als temperaturunabhängig betrachtet werden können. Die einzige Ausnahme davon ist der Ionenradius, der dieselben Werte wie beim Na^+ besitzen soll; immerhin ist auch diese Änderung nicht sehr groß (vgl. Fig. 1). Wir betrachten damit die Flüssigkeit vor allem als eine in sich geschlossene Phase und nicht als eine Art verschmierten Überganges vom Kristall zum Gas. *Folgende Größen* sind somit als *temperaturunabhängig* zu betrachten: d, m, λ, ϱ_0, n, γ, K, K' *und* a, sofern es nicht den Ionenradius, sondern den Abstand des Protons vom Sauerstoffkern bedeutet. Als *temperaturabhängige Größen* verbleiben einzig: Λ_H, Λ_{OH}, Λ_{Na}, T, D, Θ, τ.

Ziehen wir in (27) und (40) alle Konstanten zusammen, so schreiben sie sich in der einfachen Form

$$\frac{D+2}{T\left(\Lambda_{\substack{H\\OH}} - \Lambda_{Na}\right)} = C^*(\tau + \Theta),$$

$$\tau = C_1 + C_2\,\Theta.$$

Bezeichnen wir weiter mit C_1, C_2, C_1', C_2' vier positive, temperaturunabhängige Größen, so ergeben sich für die *Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten* die Relationen:

$$(42)\qquad \begin{cases} \dfrac{D+2}{T(\Lambda_H - \Lambda_{Na})} = C_1 + C_2\,\Theta, \\ \dfrac{D+2}{T(\Lambda_{OH} - \Lambda_{Na})} = C_1' + C_2'\Theta. \end{cases}$$

Um dies mit der Erfahrung zu vergleichen, wollen wir vorerst die benützten Zahlen angeben[1]).

Temp. in °	T	$\eta \cdot 10^4$	D	$a \cdot 10^8$	$\Theta \cdot 10^{12}$	Λ_{Na}	Λ_H	Λ_{OH}
0	273	178,9	88,2	1,760	65,5	26	222	105
18	291	105,9	81,3	1,775	37,3	44	314	172
25	298	89,4	78,8	1,800	31,95	51	350	192
50	323	54,97	70,6	1,815	18,65	82	465	284
75	348	37,94	63,7	1,860	12,86	116	565	360
100	373	28,21	57,9	1,875	9,13	155	644	439
128	401	21,48	52,1	1,880	6,52	203	722	525
156	429	17,78	47,1	1,850	4,80	249	777	592

In Übereinstimmung mit Hückel wurden (außer in einem Falle) nicht die von Ulich, sondern die älteren, von Johnston ange-

1) Für numerische Daten vgl. z. B. F. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. S. 1015. 1907; J. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**. S. 1015. 1909; H. Ulich, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **18**, Heft 10.

gebenen Daten benützt, da diese als Funktion der Temperatur besonders dicht liegen. Auch die Werte von D und η wurden wie dort gewählt; nur wurde auf jederlei Ausgleichung bei der Berechnung von a und Θ verzichtet, um die geringe Genauigkeit der experimentellen Daten nicht zu verschleiern.

Die Prüfung von (42) an Hand dieses Zahlenmaterials ist in Fig. 11 durchgeführt. Als Abszisse ist an Stelle der Temperatur die Relaxationszeit der Drehung Θ aufgetragen (die Temperaturskala,

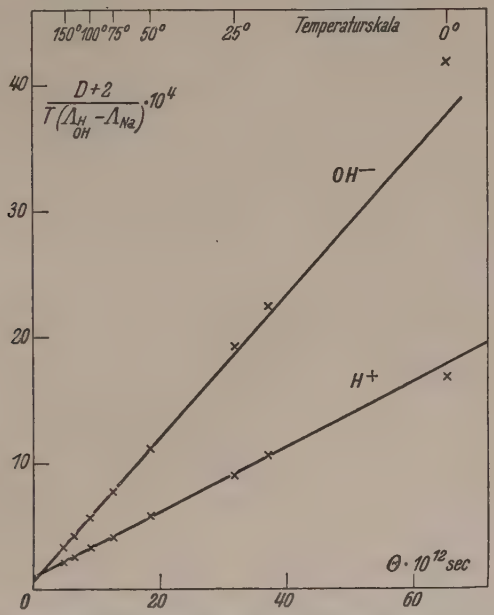

Fig. 11. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von H^+ und OH^- (Vergleich von Theorie und Experiment)

die daraus resultiert, ist am oberen Ende der Figur zu finden), als Ordinate der ganze Ausdruck

$$\frac{D+2}{T(\Lambda_{\underset{OH}{H}} - \Lambda_{Na})} .$$

Er muß nach der Theorie mit Θ linear ansteigen und einen positiven Achsenabschnitt besitzen. *Dieses Gesetz ist mit sehr großer Genauigkeit erfüllt.* Wir erhalten aus den experimentellen Daten für die Steilheit der Geraden folgende Werte:

$$C_2 = (0{,}258 \pm 0{,}0085) \cdot 10^8$$
$$C_2' = (0{,}562 \pm 0{,}0155) \cdot 10^8 .$$

Dabei wurde im zweiten Falle der Wert bei 0^0 ausgeschlossen. Für den Achsenabschnitt ergibt sich

$$C_1 = (0{,}94 \pm 0{,}034) \cdot 10^{-4}$$
$$C_1' = (0{,}57 \pm 0{,}033) \cdot 10^{-4}.$$

Dabei mußte im ersten Falle der Wert bei 0^0, im zweiten aber die von 0^0, 18^0, 25^0 ausgeschlossen werden. Diese letzte Abweichung, die sich für das OH^--ion bei tiefen Temperaturen ergibt, ist allerdings schon so groß, daß sie nicht mehr innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Immerhin handelt es sich dabei noch lange nicht um einen wirklich eklatanten Widerspruch.

Leider kann das Gesetz für sich allein nicht sur Extrapolation auf höhere Temperaturen dienen, da in dieser Gegend weder D, noch η bekannt sind. Es sei nur erwähnt, daß alle Extrapolationsversuche ergaben, daß die anormale Beweglichkeit schon in der Gegend von 200^0 zurückgeht, so daß sich die beiden Ionen in ihrem Verhalten den andern Ionen mehr und mehr nähern müssen. Immerhin sind die Verhältnisse bei diesen Temperaturen noch so ungeklärt, daß man sich vor allzu genauen Prophezeiungen hüten sollte.

Dieses gute Resultat muß uns ermutigen, auch den zweiten, heikleren Schritt zu tun, d. h. *aus den beiden experimentellen Zahlen* C_1 und C_2, bzw. C_1' und C_2' *numerische Rückschlüsse auf unsere Modellparameter* zu ziehen. Es müssen unter ihnen zwei Relationen bestehen, und wir wollen untersuchen, ob diese Relationen vernünftigerweise erfüllt werden können.

Die beiden Relationen ergeben sich aus der Identität

$$\frac{1800 \cdot k}{f \cdot d_1 m}\left[\frac{4}{n}\gamma t_0^* + \left(1 + \frac{4}{n}(J - K)\right)\Theta\right] \equiv C_1 + C_2\Theta. \tag{43}$$

Die erste heißt

$$\frac{C_1}{\frac{4}{n}\gamma t_0^*} = \frac{C_2}{1 + \frac{4}{n}(J - K)} = \frac{1}{C} \tag{44a}$$

oder

$$\gamma t_0^* = \frac{C_1}{C_2}\left[\frac{n}{4} + J(\gamma) - K\right].$$

Die zweite kann geschrieben werden

$$m = \frac{1800 \cdot k}{f \cdot d} C. \tag{44b}$$

Wir wollen zuerst eine Gesamtheit von Werten suchen, welche diese 2 Gleichungen befriedigt, und von da aus weiter schließen.

Setzen wir

$$n = 4,$$
$$K = 0,$$
$$\nu = 3000 \text{ d. h. } \lambda = 515{,}1 \text{ erg}^{1/4} \text{ cm}^{-1},$$
$$d = 2{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

dann wird

für H_3O^+	für OH^-
$\gamma = 60{,}3$	$\gamma = 56{,}2$,
$t_0^* = 0{,}116 \cdot 10^{-12}$	$t_0^* = 0{,}0342 \cdot 10^{-12}$,
$\varrho_0 = 0{,}170$ ÅE	$\varrho_0 = 0{,}127$ ÅE,
$C = 7{,}44 \cdot 10^{-8}$	$C = 3{,}34 \cdot 10^{-8}$,
$m = 6{,}80 \cdot 10^{-18}$	$m = 3{,}05 \cdot 10^{-18}$.

Dieses Resultat darf keineswegs als befriedigend angesprochen werden. Erstens ergibt sich der Wert von ϱ_0 als viel kleiner als man erwarten sollte; denn bei einer Abschätzung müßte man vom Abstand zweier Wassermolekeln ausgehen, 2 mal den Abstand des Protons vom Sauerstoffkern davon abziehen und dann durch 2 dividieren. Das würde liefern

$$\varrho_0 = \frac{1}{2} \cdot 2{,}8 - 1 = 0{,}4 \text{ ÅE}.$$

Man muß allerdings zugeben, daß in der Umgebung des Ions solche Abstände kleiner sein werden, und daß ϱ_0 ein effektiver Mittelwert ist, bei dem kleinere Werte ein viel größeres Gewicht besitzen, aber auch so ist der Unterschied noch reichlich groß.

Weiter sind die Werte der beiden elektrischen Momente viel zu groß; denn das Dipolmoment des Wassers beträgt nur $1{,}8 \cdot 10^{-18}$. Nun wird allerdings auf Grund der geringeren Stabilität der Ionen auch ihr Moment größer sein, aber derartig riesige Beiträge sind in der Molekularphysik nicht bekannt und können deshalb nicht richtig sein.

Vor allem aber muß man gegen die obigen Werte einwenden, daß der Unterschied zwischen H_3O^+ und OH^-, der in den experimentellen Daten zum Ausdruck kommt, durch die erhaltenen Zahlen nicht erklärt wird, da wir die auftretenden Unterschiede nicht verstehen können.

Es soll im folgenden ein solcher Erklärungsversuch gegeben werden, der zwar die Tatsachen besser deutet, aber sich keineswegs als einzig möglich aufdrängt. Das Ion H_3O^+ mit seinen drei Protonen macht es benachbarten Wassermolekeln leichter sich anzuhängen, als das OH^--ion. Deshalb ist es auch stärker hydratisiert und der

Abstand a des springenden Protons vom Ionenmittelpunkt wird größer als 1 ÅE. Wenn wir für die effektive Transportstrecke d den sehr nahe liegenden Wert

$$d = 2(a + \varrho_0)$$

einsetzen, so wird auch d entsprechend größer.

Weiter wächst mit a auch die Möglichkeit der Protonen, zu benachbarten Wassermolekeln zu springen, da ihre Zahl größer ist, und wir setzen deshalb auch für das n des Hydroxoniumions einen größeren Wert; andererseits sollen die molekularen Größen bei dieser Abschätzung beide Male dieselben sein. Wir schreiben

$$\begin{aligned} \nu &= 2500 \quad \text{d. h.} \quad \lambda = 428 \\ \varrho_0 &= 0{,}15 \text{ ÅE} \\ t_o^* &= 0{,}055 \cdot 10^{-12} \\ m &= 2{,}5 \cdot 10^{-18} \\ K &= \tfrac{1}{2} \cdot J . \end{aligned}$$

Wir setzen weiter

für H_3O^+	für HO^-
$a = 2{,}00$ ÅE	$a = 0{,}95$ ÅE
$n = 10$	$n = 8$

Daraus folgt

$C = 4{,}2 \cdot 10^{-18}$	$C = 2{,}15 \cdot 10^{-8}$
$\gamma = 172$	$\gamma = 44{,}5$
$J(\gamma) \sim 1{,}25$	$J(\gamma) = 0{,}85$

Es ergeben sich daraus für unsere experimentellen Konstanten folgende Werte:

$$\begin{aligned} C' &= 0{,}90 \cdot 10^{-4} & C_1' &= 0{,}57 \cdot 10^{-4} \\ C_2 &= 0{,}295 \cdot 10^{8} & C_2' &= 0{,}56 \cdot 10^{8}, \end{aligned}$$

was mit den tatsächlich gefundenen Werten in befriedigender Übereinstimmung steht.

Obwohl die gegen die erste Abschätzung erhobenen Bedenken zum Teil beseitigt wurden, so stehen die erhaltenen Zahlen natürlich doch in der Luft, und die Tatsache bleibt nach wie vor bestehen, daß eine völlig zwanglose Wahl der auftretenden Parameter dem Experiment nicht gerecht wird. So bleiben z. B. die kleinen Werte von ϱ_0 immer noch unverständlich, und auch bei der Wahl von n wurde etwas hoch gegriffen. Auch ist nicht einzusehen, warum die beiden Ionen denselben Ionenradius haben sollen, wenn ihre Dimensionen so verschieden sind.

Wir können dieses Ergebnis dahin zusammenfassen, daß, *im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit*, der *Erfolg der vorliegenden*

Theorie auf numerischem Gebiete kein vollständiger mehr ist; denn die Zuordnung von numerischen Werten an die Modellparameter kann nicht als völlig zwanglos betrachtet werden.

6. Teil

Das schwere Wasserstoffion

Seit der Separation der beiden Wasserstoffisotope durch Lewis besteht die Möglichkeit, ein Problem von der Art des vorliegenden von einer ganz neuen Seite aus zu beleuchten.

G. N. Lewis hat nämlich vor 2 Jahren sowohl die Viskosität des schweren Wassers, als auch einige Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen bestimmt[1]). Nach dem Stokesschen Gesetz in seiner durch die Waldensche Regel[2]) verschärften Form müssen die Beweglichkeiten in den beiden Wasserarten den zugehörigen Viskositäten umgekehrt proportional sein. Diese Relation ist tatsächlich für das Kalium- und das Chlorion mit einer Genauigkeit von $5\,^0/_0$ erfüllt. Auch hier entfernt sich das Hydroxoniumion stärker vom Idealfall der primitiven Theorie. Bei 18° ergibt sich nämlich aus den Lewisschen Arbeiten

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1{,}256$$

$$\frac{\Lambda_H}{\Lambda_D} = 1{,}476.$$

Die Abweichung beträgt also $18\,^0/_0$.

Genau wie bei der Temperaturabhängigkeit erhielt Fowler auch hier ein anormales Verhalten im Sinne des experimentellen Befundes. Aber genau wie dort erhielt er ein viel zu extremes Resultat. Es ergab sich nämlich aus seiner Theorie, daß das obige Verhältnis den Wert 5 besitzen sollte. Es ist deshalb von Interesse, die Konsequenzen der Theorie in ihrer vorliegenden Fassung zu untersuchen.

Die Fowlersche Theorie kann ja im wesentlichen als eine Approximation an die Wirklichkeit betrachtet werden, die für hohe Temperaturen giltig ist, wenn $C_1 \gg C_2\,\Theta$ [vgl. Gl. (42) und (43)]. In diesem Falle liefert auch die vorliegende Theorie einen Faktor derselben Größenordnung, gerade wie die Abnahme mit der Temperatur dann beiden Theorien gemeinsam ist. Bei unseren Temperaturen

---

1) G. N. Levis u. R. T. Macdonald, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**. S. 4730. 1933; G. N. Lewis u. T. C. Doody, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**. S. 3504. 1933.

2) Über die Bedeutung dieser Regel vgl. H. Ulich, a. a. O. S. 12.

gilt aber umgekehrt $C_1 \ll C_2\,\Theta$; in diesem Falle wird der Drehungsvorgang entscheidend.

Die genaue Rechnung wird durch den Isotopencharakter des schweren Wasserstoffs ermöglicht. Wir dürfen daraus schließen, daß der statische Aufbau des schweren Wassers derselbe ist wie der des gewöhnlichen, und daß der Unterschied nur darin besteht, daß die Molekeln infolge ihres größeren Gewichts schwerfälliger sind. Diese Auffassung ist nicht völlig aus der Luft gegriffen; sie spiegelt sich wieder in der fast identischen Dielektrizitätskonstanten der beiden Wasserarten, sie findet sich in ihrem identischen Molvolumen [1]), sie ergibt sich auch aus der Tatsache, daß ihre beiden Valenzschwingungen fast genau im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ stehen, da dies auf dasselbe intramolekulare Feld schließen läßt [2]); kurz, die beiden Wasserarten unterscheiden sich wesentlich nur in ihren dynamischen Eigenschaften. Wir brauchen also nur zwei Größen unserer Formeln zu ändern, die Schrödingerkonstante der springenden Partikel und die Viskosität der Flüssigkeit.

Wir benützen die zweite Abschätzung des 5. Teils. Die Änderung der Schrödingerkonstanten wirkt auf Grund von (43) auf γ und t_0^* ein, d. h. auf die Konstante ϱ_1. Eine kurze Rechnung zeigt, daß wir für t^* auch hier die Fig. 4 brauchen können, wenn wir nur den neuen Wert von ν, $\nu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\nu_1$ nehmen, und den Wert von t^* anstatt bei ϱ bei $\sqrt{2}\cdot\varrho$ aufsuchen. Es ergibt sich dann

$$t_0^* = 0{,}158 \cdot 10^{-12}.$$

Zusammen mit den neuen Wert von γ ergibt sich daraus:

$$C_1 = 3{,}82 \cdot 10^{-4}.$$

Gegenüber dem Wert beim Hydroxoniumion

$$C_1 = 0{,}94 \cdot 10^{-4}$$

bedeutet das eine Multiplikation mit einem Faktor 4, ganz im Fowlerschen Sinne.

Die für die Beweglichkeit wesentlichen Größen aber bleiben sich viel ähnlicher. Sowohl die normale Beweglichkeit Λ_{Na} als auch die Relaxationszeit der Drehung Θ ändern sich nur um einen Faktor

---

1) Eine Zusammenstellung solcher Daten ist von Farkas durchgeführt worden. Auch ein Literaturverzeichnis ist dort zu finden. L. Farkas, Naturwissensch. **22**. S. 614, 640 u. 658. 1934.

2) K. Clusius u. E. Bartholomé, Ztschr. f. Elektrochem. **40**. S. 529. 1934.

η_2/η_1 und C_2 bleibt überhaupt praktisch dasselbe, wenn wir von der geringen Änderung von J absehen. Auch D soll der Einfachheit halber gleich gehalten werden, da der Unterschied nur 2% beträgt. Die Tabelle der S. 582 wird dann wie folgt modifiziert:

Temp. in °	η_2/η_1	$\Theta \cdot 10^{12}$	Λ_{Na}
0	1,332	87,3	19,5
18	1,256	49,7	34,5
25	1,232	42,6	41,5
50	1,146	24,8	71,5

Diese Tabelle gestattet sofort die Berechnung der anormalen Beweglichkeit; addieren wir die normale dazu, so erhalten wir

Temp. in °	Λ_H	Λ_D	Λ_H/Λ_D
0	211	145	1,46
18	315	207	1,52
25	346	224	1,54
50	472	292	1,62

Die Übereinstimmung mit der experimentellen Zahl 1,476 bei 18° *läßt nichts zu wünschen übrig*; ob auch die Zunahme dieser Größe mit der Temperatur vom Experiment bestätigt wird, kann zur Stunde noch nicht entschieden werden. Aber auch so bleibt die Beweglichkeit des schweren Wasserstoffions eine sehr erfreuliche Stütze für das gesamte theoretische Gebäude.

Die vorliegende Arbeit hat vor allem für den Temperaturverlauf der Beweglichkeiten des Hydroxonium- und Hydroxylions eine präzise Deutung gegeben; in der Zuordnung von numerischen Werten an die auftretenden Modellparameter ergeben sich allerdings zum Teil unerwartete Zahlen; sobald man aber diese annimmt, erhält man auch die Beweglichkeit des Deuteroniumions D_3O^+ in schwerem Wasser mit großer Genauigkeit. Doch kann die Theorie schon deshalb keine endgültige sein, weil sie auf der ebenfalls provisorischen Theorie der elektrischen Polarisation von Debye fußt; hat doch der Autor selbst ihre Revisionsbedürftigkeit in einem sehr einschneidenden Punkte dargelegt[1]). Das Experiment wird also zweifellos bald Schwächen entdecken. Als erstes wird man da wohl an Messungen bei höheren Temperaturen denken, obwohl hier zum Teil auch D und η bestimmt werden müssen; auf jeden Fall sollte die Ausdehnung auf 150° beim schweren Isotop möglich sein. Demgegenüber treten schon Hoch-

1) P. Debye, Phys. Ztschr. **36**. S. 193. 1935.

frequenzmessungen an Bedeutung zurück, und aus dem Wieneffekt kann man vollends keine Schlüsse ziehen wegen der großen Zahl der vernachlässigten Glieder in F^2. Auch der anormal hohe Diffusionskoeffizient zwischen schwerem und leichtem Wasser, der scheinbar beobachtet wurde[1]), gehört nicht hierher, da unsere Theorie wesentlich auf dem „symmetrischen Übergang" fußt, während diese Erscheinung viel eher mit der Leitfähigkeit in Zusammenhang zu bringen wäre. — Neben diesen physikalischen Dingen wird hoffentlich auch die mathematische Behandlung der Integrale

$$\int_{-1}^{+1} e^{\gamma x} P_n(x) P_m(x) \, dx$$

einige Interessenten finden.

Zum Schluß sei an dieser Stelle vor allem Prof. R. H. Fowler für die Anregung zur Arbeit und wertvolle Mithilfe gedankt. Weitere freundliche Winke verdanke ich den Herren Dr. H. M. Taylor und A. H. Wilson, Dr. M. R. Peierls, Prof. E. C. G. Stückelberg und Prof. H. Erlenmeyer. Endlich möchte ich Prof. W. Matthies danken für das rege Interesse, mit dem er die Vollendung der Arbeit gefördert hat.

1) W. J. C. Orr u. D. W. Thomson, Nature **134**. S. 776. 1934.

Curriculum Vitae

Ich wurde am 30. Dezember 1911 in Basel geboren, als Sohn des Dr. Eugen Wannier und seiner Gattin Clara, geb. Stächelin. Ich erhielt den Namen Gregor Hugo. Ich bin Bürger von Soyhières (Bern) und Basel. Mein Vater ist Advokat und Notar und übte diesen Beruf aus, bis ihn 1920 eine Krankheit für immer daran verhinderte. Von 1918—1930 besuchte ich die Basler Schulen und bestand im Frühling 1930 das Maturitätsexamen am humanistischen Gymnasium Basel.

Ich begann meine Studien in Basel im S.-S. 1930. Die folgenden zwei Semester studierte ich in Louvain (Belgien). Vom Herbst 1931 bis zum Sommer 1933 war ich wieder in Basel. Dann war ich für meine Fortbildung zwei Semester in Cambridge (England). Seit dem Herbst 1934 bin ich wiederum in Basel immatrikuliert.

Während meiner Studienzeit hörte ich folgende Dozenten

in Basel: Matthies, Hagenbach, Ostrowski, Fichter, Rupe, Bernoulli, Niethammer, Zickendraht, Wehrli, Bächtold, Dürr, Salin, Joël, Vischer, Ritschl.

In Löwen: de la Vallée-Poussin, Alliaume, Simonart, Lemaître, Michotte, Noèl, Balthasar, Renoirte.

In Cambridge: Rutherford, Wilson, Fowler, Dirac, Born, Courant, Lennard-Jones, Jeffreys, Powell, Hulme.

In den ersten drei Semestern hörte ich zahlreiche Vorlesungen philosophischen und historischen Inhalts. Seitdem liege ich fast ausschließlich dem Studium meiner naturwissenschaftlichen Fächer ob. Ich habe während dieser Studienzeit mehrere Examina bestanden. Zuerst in Löwen das „examen de première année" in Mathematik, dann in Basel die Teilexamina in Chemie (Juni 1932), Mathematik, (Mai 1933) und Experimentalphysik (Oktober 1934). In Cambridge begann ich endlich unter Leitung von Prof. Fowler selbständig wissenschaftlich zu arbeiten. Das Ergebnis dieser Tätigkeit ist die vorliegende Dissertation. Alle Personen, denen ich dabei Anregungen oder Mithilfe verdanke, sind am Ende dieser Arbeit genannt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 219/35